

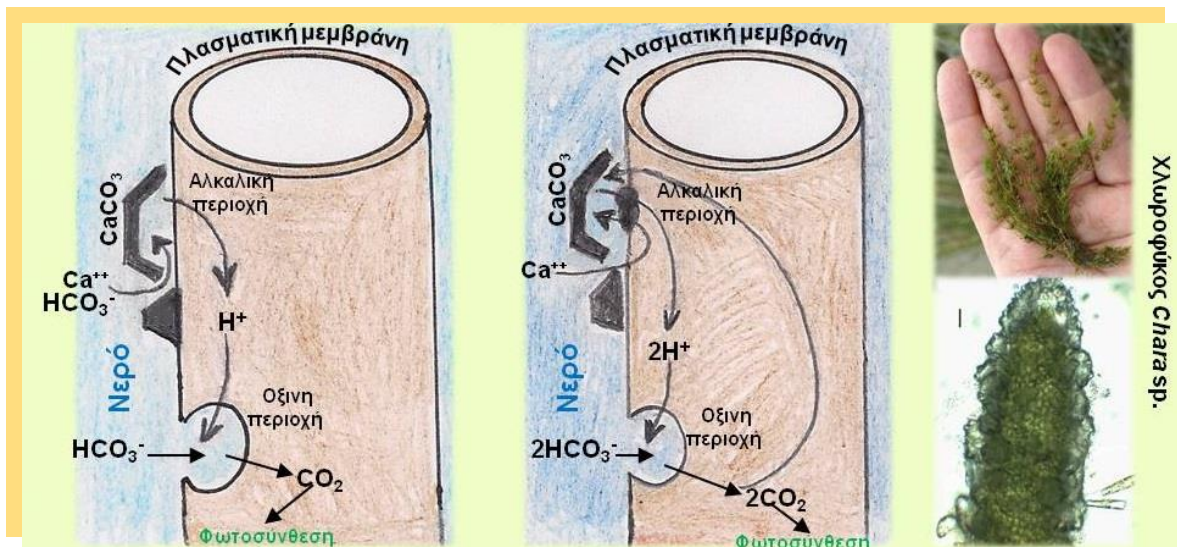
# ΦΥΚΟΛΟΓΙΑ

Μέρος 2<sup>ο</sup>

Μεταβολισμός-Φωτοσύνθεση-Απόκτηση  
άνθρακα-Θρεπτικά

Γεώργιος Ν. Χώτος

καθηγητής

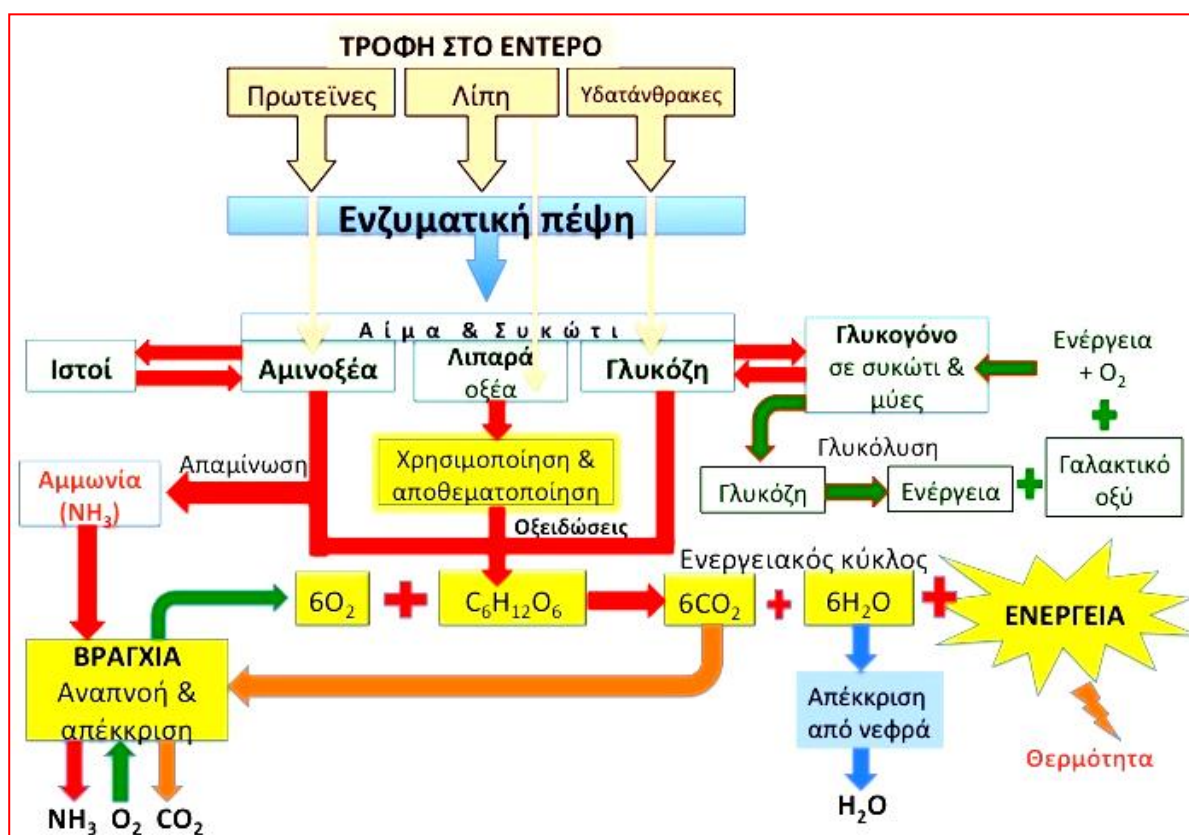


Μεσολόγιο 2019

## ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ

Κάθε οργανισμός για να διατηρηθεί χρειάζεται **ενέργεια**. Πρέπει να αποκτήσει ενέργεια συνεχώς για να μπορεί να επιτελεί κάθε φυσιολογική του δραστηριότητα. Εκτός από την ενέργεια χρειάζεται και περιοδικώς τροφοδοσία με χημικά μόρια τα οποία ως δομικά υλικά χρησιμοποιούνται για την αντικατάσταση των φθαρμένων μερών του, για τη δημιουργία καινούργιων (αύξηση) και για να παράγει απογόνους. Συνάμα ένα μέρος των χημικών μορίων που εφεξής θα ονομάζουμε «τροφή» μετασχηματίζεται σε άλλα που αποβάλλονται (π.χ.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) αφού πρώτα κατά τον μετασχηματισμό απέδωσαν ενέργεια η οποία δεσμεύτηκε στο κύτταρο (διότι όλα συμβαίνουν στα κύτταρα) για να μπορέσει ο οργανισμός (δηλαδή το κάθε κύτταρό του) να ζήσει.

Το παραπάνω υπεραπλουστευμένο σχήμα απαντά στην οικουμενικά δρώσα διαδικασία της θρέψης η οποία παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά ανάλογα με τη φύση του οργανισμού (Σχήμα 2.1). Αλλιώς τρέφονται τα φύκη, αλλιώς οι μύκητες, αλλιώς τα ζώα και αλλιώς τα βακτήρια. Αλλά έχουν ανάγκη οργανικές ενώσεις ως τροφή (ζώα, μύκητες, πρωτόζωα, κάποια βακτήρια) και άλλα ανόργανες ενώσεις (φυτά, φύκη, διάφορα βακτήρια). Αλλά χρησιμοποιούν από το σύνολο της οργανικής τροφής που θα καταναλώσουν ένα μέρος της για την ενέργεια που χρειάζονται και το υπόλοιπο θα το μετατρέψουν σε ζώσα ύλη και άλλα θα πάρουν την ενέργεια από τον ήλιο και την ύλη-τροφή από τον αέρα και τα διαλυμένα στο νερό ανόργανα ιόντα.



Σχήμα 2.1. Η απόκτηση ενέργειας από την τροφή στα ψάρια. Στα φύκη και στα φυτά μπορεί μεν να διαφέρει στα επί μέρους, αλλά ο ενεργειακός κύκλος είναι ο ίδιος. Όλα καταναλώνουν γλυκόζη και αποβάλλουν διοξείδιο του άνθρακα.

Η κατάσταση βέβαια και σε αυτή τη θεώρηση δεν είναι απλή καθώς υπάρχει πολυπλοκότητα και ευελιξία στον τρόπο απόκτησης και χρησιμοποίησης της τροφής-ενέργειας μεταξύ των οργανισμών (Σχήμα 2.2). Κάποια πράγματα όμως πρέπει εξ' αρχής να ξεκαθαριστούν επειδή ισχύουν παντού και πάντοτε.

1. Από τη συνολική ενέργεια που υπάρχει σε κάθε ποσότητα τροφής που καταναλώνεται, ένα μέρος (ενίοτε το μεγαλύτερο) χάνεται ως θερμότητα και ένα μέρος αποθηκεύεται σε ενεργειακά μόρια (ATP, NADH, κ.ά.) διότι οι μεταβολικές ανάγκες του κυττάρου είναι συνεχείς και συχνά πολύ έντονες (π.χ. κολύμβηση ψαριού). Τα ενεργειακά μόρια φορτίζονται και αποφορτίζονται συνεχώς. Για να γίνει η φόρτισή τους λαμβάνεται ενέργεια από την τροφή.
2. Η κατανάλωση-ξόδεμα των χημικών μορίων της τροφής στο κύτταρο ονομάζεται εν γένει μεταβολισμός και σημαίνει τόσο τη διεργασία απελευθέρωσης και κατόπιν δέσμευσης της ενέργειας που περιέχεται σε αυτά, όσο και τη δημιουργία νέων μορίων που χρειάζεται το κύτταρο. Η δημιουργία αυτών των νέων μορίων χρειάζεται ενέργεια και αυτή ακριβώς την ενέργεια την παρέχουν τα προαναφερθέντα ενεργειακά μόρια που φορτίστηκαν πριν από κάθε άλλη διεργασία με «ξόδεμα» ενός μέρους της τροφής.
3. Δηλαδή (και αυτό πρέπει να γίνει απόλυτα κατανοητό), δεν πρόκειται να γίνει καμία σύνθεση νέου πρωτοπλάσματος και αποβολή άχρηστων ουσιών χωρίς υποχρεωτικά και πριν από κάθε τι άλλο να έχει δημιουργηθεί το αναγκαίο απόθεμα των ειδικών ενεργειακώς φορτισμένων μορίων (ATP, NADH, κ.ά.). Αυτά θα κινήσουν τη μηχανή του μεταβολισμού. Συνάμα έχουν «καταναλώσει» και το μεγαλύτερο μέρος της τροφής η οποία έχει γίνει ενέργεια και πολύ λίγη τροφή απομένει ως μόρια διαθέσιμα για δημιουργία πρωτοπλάσματος. Αυτός είναι ο κανόνας αλλά και η αιτία που οι τρεφόμενοι οργανισμοί (π.χ. ζώα) δεν διογκώνονται σε γιγαντιαίες μάζες παρόλο που τρέφονται συνεχώς.
4. Μιλώντας για ενέργεια στο κυτταρικό επίπεδο, θα πρέπει να κατανοήσουμε και το τι συμβαίνει στο χημικό επίπεδο. Η ενέργεια που με κάποια διαδικασία θα απελευθερωθεί, βρίσκεται πρωταρχικώς δεσμευμένη στους χημικούς δεσμούς. Δεσμούς ατόμων μεταξύ των στα πιο απλά μόρια π.χ. νερό ( $H_2O$ ), έως τα πιο πολύπλοκα (π.χ. γλυκόζη –  $C_6H_{12}O_6$ ). Από τους τύπους των δεσμών που συγκροτούν τα μόρια (ομοιοπολικός, ιοντικός, υδρογόνου, Van der Waals), ο ομοιοπολικός είναι αυτός που εμπεριέχει ουσιαστικά την ενέργεια που θα απελευθερωθεί για να γίνει κατόπιν κάποιο έργο (γενικώς και αφαιρετικώς μιλώντας). Διαφορετική ενέργεια περιέχει ένας δεσμός π.χ. άνθρακα-άνθρακα (C-C, 83 kcal/mol\*) από ένα δεσμό π.χ. άνθρακα-υδρογόνου (C-H, 99 kcal/mol). Ολα καταλήγουν (για να γίνουν κατανοητά) στην ίδια τη δομή των ατόμων και ιδιαίτερα στη δομή των ηλεκτρονίων της εξώτατης στιβάδας των, αυτής δηλαδή που ως γνωστόν

δεν μπορεί να περιέχει περισσότερα από 8 ηλεκτρόνια και που εν πολλοίς καθορίζει τις χημικές ιδιότητες του ατόμου.

\* Κάθε τι που κινείται έχει **κινητική ενέργεια**, ενέργεια κίνησης. Τα άτομα και τα μόρια έχουν κινητική ενέργεια επειδή συνεχώς κινούνται ακανόνιστα. Όσο πιο γρήγορα κινούνται τόσο πιο πολύ κινητική ενέργεια διαθέτουν. **Θερμότητα** ή ορθότερα **θερμική ενέργεια** είναι το ολικό «ποσό» της κινητικής ενέργειας που εμπεριέχει μια μάζα ύλης λόγω της μοριακής της κίνησης. **Θερμοκρασία** ενός «σώματος» ονομάζουμε την ένταση της θερμικής ενέργειας που οφείλεται στη μέση κινητική ενέργεια των μορίων του.

Όταν η μέση ταχύτητα των μορίων του αυξάνει, ένα θερμόμετρο θα το καταγράψει ως ανύψωση της θερμοκρασίας. Επίσης για να είμαστε ακριβείς ο όρος θερμότητα λαμβάνει νόημα μόνο όταν υπάρχει μεταφορά ενέργειας (θερμικής ενέργειας) από ένα σώμα σε ένα άλλο π.χ. όταν ακουμπάμε ένα ζεστό σίδερο η υψηλή θερμική του ενέργεια μεταφέρεται στη μικρότερης θερμικής ενέργειας επιδερμίδα μας. Έχει καθιερωθεί όμως να ονομάζουμε θερμότητα τη θερμική ενέργεια και ας το χρησιμοποιήσουμε και στο παρόν έτσι.

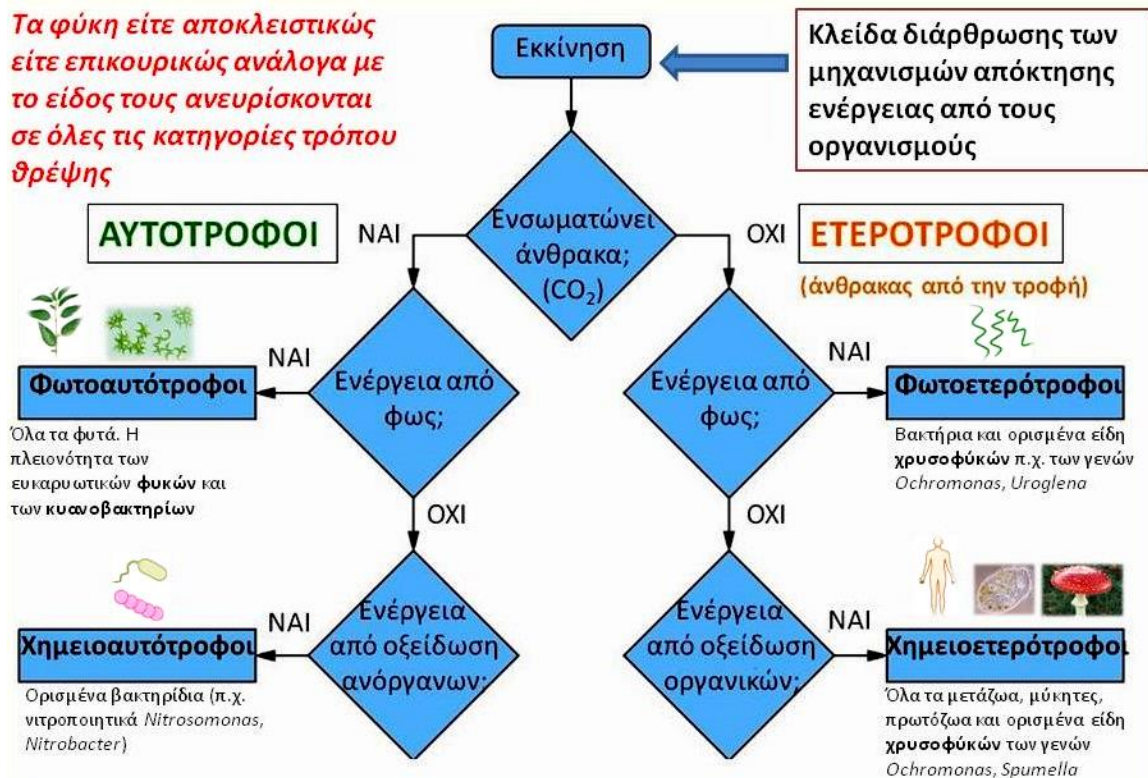
Θερμότητα και θερμοκρασία σχετίζονται αλλά δεν είναι το ίδιο. Όταν κολυμπάμε στη θάλασσα το σώμα μας έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία (~37 °C) από το νερό (π.χ. 24 °C) αλλά η θάλασσα έχει απείρως περισσότερη θερμότητα λόγω της τεράστιας μάζας της. Θερμοκρασία λοιπόν είναι ένας όρος ανθρώπινης επινόησης για να εκφράζουμε τη μέτρηση της θερμικής ενέργειας.

Τη θερμοκρασία τη μετράμε σε βαθμούς Κελσίου (Celsius - σύμβολο: °C), τη θερμότητα σε **θερμίδες** (calories - σύμβολο: cal) ή σε joules (1 cal = 4184 joules). Μία θερμίδα (1 cal) είναι το ποσό ενέργειας που απαιτείται για να υψώσει τη θερμοκρασία 1 g νερού κατά 1 °C. Μια χιλιοθερμίδα (1 kcal) ισούται με 1000 cal. Πολλές φορές (και αυτό προκαλεί συχνά σύγχυση) στις συσκευασίες τροφίμων όπου αναγράφονται οι θερμίδες του προϊόντος, χρησιμοποιείται ο όρος Cal ή Calories δηλαδή με κεφαλαίο το -C-. Ο όρος Cal σημαίνει kcal δηλαδή 1 Cal = 1 kcal = 1000 cal. Εξ' αυτού και οι πολλάκις χρησιμοποιούμενες εκφράσεις μικρές θερμίδες (cal), μεγάλες θερμίδες (Cal ή kcal). Αντίστοιχα και για τα joules. 1 kjoule ή kj = 1000 joules.

Ωε **ειδική θερμότητα** μιας ουσίας ορίζεται η ποσότητα θερμότητας (σε cal) που πρέπει να προστεθεί ή να αφαιρεθεί από 1 g αυτής της ουσίας για να ανυψώσει ή να χαμηλώσει τη θερμοκρασία της κατά 1 °C αντίστοιχα. Το νερό όπως προαναφέρθηκε έχει ειδική θερμότητα 1 cal/g/°C από τις μεγαλύτερες μεταξύ των διαφόρων υγρών (π.χ. αλκοόλη 0,6 cal/g/°C, ελαιόλαδο 0,47 cal/g/°C), κάτι που έχει τεράστια βιολογική σημασία για τη ζωή.

5. Όταν σπάει ένας χημικός δεσμός αναδιατάσσονται τα ηλεκτρόνια που τον δημιούργησαν και ενδεχομένως κάποιο ή κάποια από αυτά απελευθερώνονται μεταφέροντας την ενέργειά τους σε διάφορα συστήματα που θα την χρησιμοποιήσουν (π.χ. κυτταρική αναπνοή). Το σπάσιμο ενός δεσμού απελευθερώνει ενέργεια σε ποσότητα ίδια με αυτή που απαιτήθηκε για τη δημιουργία του.
6. Επειδή τίποτα δεν δημιουργείται από το τίποτα και επειδή η ενέργεια πρέπει από κάπου να προέλθει όλα καταλήγουν στις πρωταρχικές πηγές τροφοδοσίας ενέργειας με κυρίαρχη και θαυμαστή αυτή του ηλίου.
7. Η ενέργεια του ηλίου μέσω της φωτοσύνθεσης την οποία είναι ικανοί να την διεξάγουν μόνο οι λεγόμενοι «**αυτότροφοι**» οργανισμοί, αποθηκεύεται σε χημικά μόρια υψηλής ενέργειας (σάκχαρα) που μόνο αυτοί οι οργανισμοί μπορούν να συνθέσουν χρησιμοποιώντας ανόργανα οικουμενικώς άφθονα μόρια ( $H_2O$  και  $CO_2$ ). Τα δημιουργηθέντα σάκχαρα αποτελούν κατόπιν πηγή ενέργειας και δομικών στοιχείων για κάθε μεταβολική διεργασία είτε των ίδιων των αυτότροφων είτε των **ετερότροφων** που θα καταναλώσουν τους αυτότροφους. Ο ήλιος είναι η πηγή για το 99 % της όλης ενέργειας που αποθηκεύεται στα οργανικά μόρια του πλανήτη μας (το υπόλοιπο 1 % περίπου οφείλεται στη χημειοαυτοτροφία, βλ. παρακάτω).
8. Όλοι οι ετερότροφοι οργανισμοί βασίζονται ολοκληρωτικά για ενέργεια και δομικά μόρια σε υλικά (τροφές) που έχουν κατασκευάσει από τα πριν σε αφθονία οι αυτότροφοι.
9. Εκτός από τους αυτότροφους που φωτοσυνθέτουν και ονομάζονται **φωτοαυτότροφοι** (κυανοβακτήρια, φυτά, φύκη), υπάρχουν και άλλοι αυτότροφοι (αποκλειστικώς βακτηρίδια) που δεν φωτοσυνθέτουν (δηλαδή δεν παίρνουν ενέργεια από τον ήλιο) αλλά λαμβάνουν ενέργεια από οξείδωση ανόργανων μορίων (π.χ. οξείδωση της αμμωνίας από νιτροποιητικά βακτηρίδια). Αυτοί οι οργανισμοί που ονομάζονται **χημειοαυτότροφοι** κατά τα άλλα μπορούν όπως και οι αυτότροφοι να δεσμεύουν τον άνθρακα από το  $CO_2$  του αέρα.
10. Συνεπώς με βάση τα παραπάνω μπορούμε να καταλάβουμε ότι οι οργανισμοί έχουν να επιλύσουν δύο προβλήματα για να υπάρχουν (ζουν). Να αποκτήσουν ενέργεια και να αποκτήσουν δομικά στοιχεία. Επειδή το βασικό δομικό στοιχείο της ζωής είναι ο άνθρακας το πρόβλημα συγκεκριμενοποιείται στο πως οι οργανισμοί θα ενσωματώσουν τον άνθρακα στο πρωτόπλασμα τους. Οι αυτότροφοι τον δεσμεύουν από το  $CO_2$ , οι ετερότροφοι από τα οργανικά μόρια που συνέθεσαν οι αυτότροφοι.

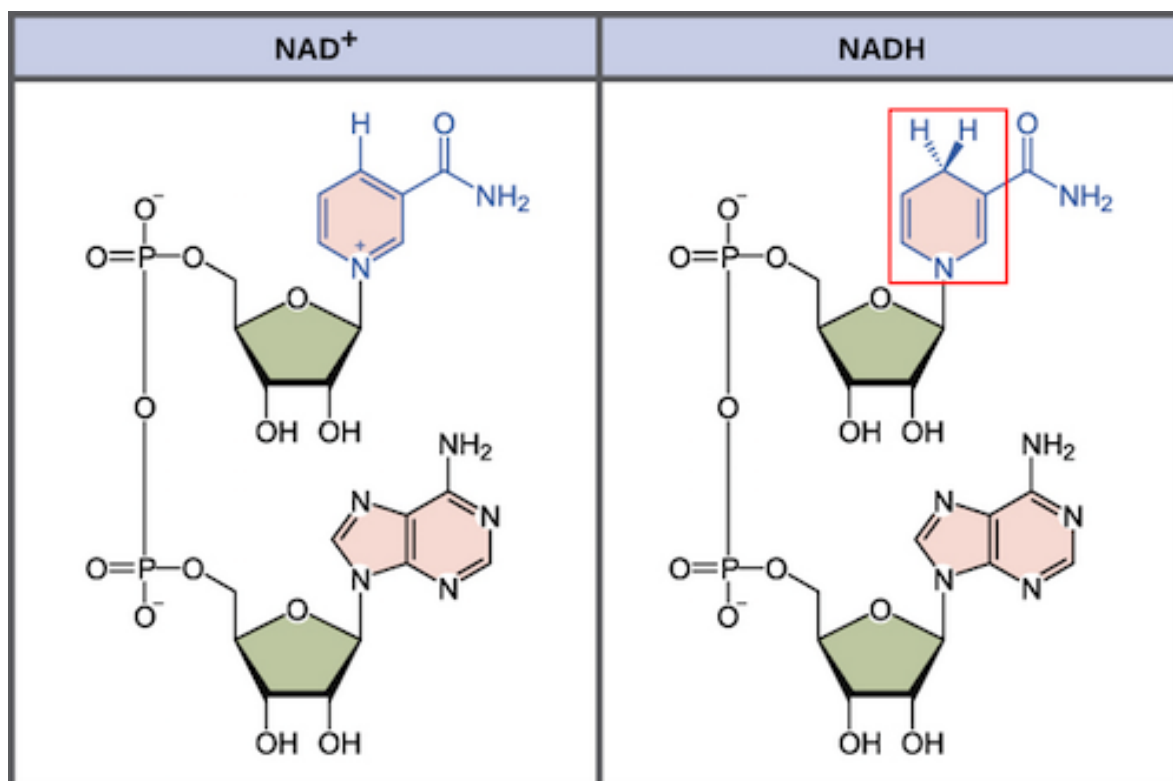




Σχήμα 2.2. Γενική κατηγοριοποίηση σε ομοιογενή σύνολα ως προς τον τρόπο απόκτησης της ενέργειάς των, των διαφόρων οργανισμών.

11. Η πλειονότητα των ετερότροφων (ζώα, μύκητες, πρωτόζωα και ορισμένα βακτηρίδια) βασίζονται-εξαρτώνται και για ενέργεια και για δομικά στοιχεία σε οργανικές ενώσεις (δηλαδή ενώσεις του άνθρακα, σάκχαρα, λίπη, πρωτεΐνες) που θα καταναλώσουν. Τα οργανικά μόρια που κατανάωσαν θα τους δώσουν μέσω της κυτταρικής αναπνοής την ενέργεια που χρειάζονται για να πραγματοποιήσουν κάθε είδους μεταβολική εργασία (και δημιουργία νέου πρωτοπλάσματος) και τους ονομάζουμε **χημειοετερότροφους**. Υπάρχουν όμως και άλλοι ετερότροφοι που είναι ετερότροφοι ως προς το σκέλος της ενσωμάτωσης-απόκτησης του άνθρακα από οργανικά μόρια, όμως είναι προικισμένοι με ικανότητα να παίρνουν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που χρειάζονται από το φως (εν είδη ατελούς μερικής φωτοσύνθεσης). Τέτοιοι οργανισμοί (ορισμένα βακτηρίδια) ονομάζονται **φωτοετερότροφοι**. Στο Σχήμα 2.2 εξηγούνται σχηματικώς τα παραπάνω.
12. Όλα τα κύτταρα (και των αυτότροφων και των ετερότροφων) ζουν επειδή με τη διεργασία της κυτταρικής αναπνοής (δηλαδή αντιδράσεις **οξειδοαναγωγής**) λαμβάνουν ενέργεια από τα οργανικά μόρια που έλκουν τη καταγωγή-δημιουργία τους από τους αυτότροφους οργανισμούς.
13. **Οξείδωση** και **αναγωγή** σημαίνει χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες **αφαιρούνται ηλεκτρόνια** από κάποιο δότη (άτομο ή μόριο) και προσλαμβάνονται από κάποιο δέκτη (άτομο ή μόριο). Ο δότης χάνει

ηλεκτρόνια και **οξειδώνεται**, ο δέκτης προσλαμβάνει ηλεκτρόνια και **ανάγεται**. Άρα οξείδωση και αναγωγή δεν συμβαίνουν (δεν έχει νόημα) απομονωμένα η μία από την άλλη. Κάτι που οξειδώνεται σημαίνει ό,τι κάτι ταυτόχρονα ανάγεται (και το αντίστροφο). Αυτός είναι ο λόγος που αναφερόμαστε στις αντιδράσεις αυτές ως οξειδο-αναγωγή (Σχήματα 2.3 & 2.4). Ακόμα και για την καθιερωμένη ως ορολογία διαδικασία της κυτταρικής αναπνοής ή κυτταρικής οξείδωσης ή βιολογικής οξείδωσης στην πραγματικότητα γίνονται αντιδράσεις οξειδοαναγωγής.

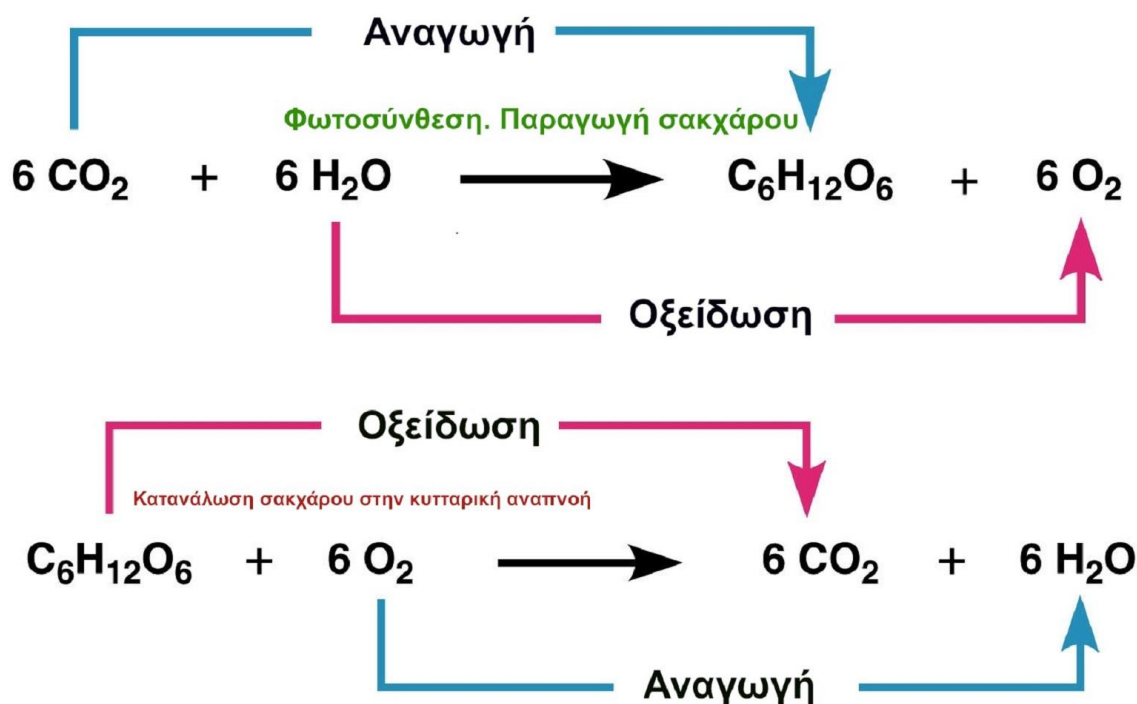


Σχήμα 2.3. Η αναγωγή του συνενζύμου NAD<sup>+</sup> το οποίο ανάγεται σε NADH για να επιτελέσει το ρόλο του ως δότης πρωτονίων (H<sup>+</sup>) και ηλεκτρονίων στην κυτταρική αναπνοή. Στη φωτοσύνθεση ανάλογο ρόλο διαδραματίζει το παρόμοιο μόριο NADP<sup>+</sup> που ανάγεται σε NADPH.

14. Επεκτείνοντας τον ορισμό της οξείδωσης και της αναγωγής μπορούμε να πούμε ότι οξείδωση σημαίνει αφαίρεση ηλεκτρονίων ή αφαίρεση πρωτονίων ή πρόσθεση οξυγόνου. Αναγωγή σημαίνει πρόσθεση ηλεκτρονίων ή πρωτονίων ή αφαίρεση οξυγόνου (Σχήμα 2.4). Με την αναγωγή προστίθεται ενέργεια στο μόριο που ανάγεται, με την οξείδωσή του το μόριο αυτό απελευθερώνει ενέργεια. Όλα αυτά είναι η βάση των ενεργειακών ροών στο κύτταρο.
15. Η ενεργειακή βάση λοιπόν σε κυτταρικό επίπεδο είναι ακριβώς η πορεία των ηλεκτρονίων από κάποιο δότη προς κάποιο δέκτη. Κατά την πορεία αυτή των ηλεκτρονίων ενδιάμεσως (π.χ. κυτοχρωματική αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων) συμβαίνουν διάφορα τα οποία καταλήγουν στην αποθήκευση της ενέργειας που απελευθερώνεται (διότι τα ηλεκτρόνια έχουν ενέργεια) στα ειδικά μόρια-«μπαταρίες» ATP. Στις περισσότερες των βιολογικών οξειδώσεων από τον δότη των

ηλεκτρονίων (μόρια που περιέχουν και υδρογόνο) αφαιρούνται και πρωτόνια ως ιόντα υδρογόνου ( $H^+$ ). Δηλαδή στην ουσία η βιολογική οξείδωση απελευθερώνει ένα δίδυμο πρωτονίου και ηλεκτρονίου ( $H^+ + e^-$ ) από τον οξειδούμενο δότη. Τα υδρογονοπρωτόνια γενικώς απελευθερώνονται (διαλύονται) στο υδαρές πρωτόπλασμα και διατίθενται για ποικίλους σκοπούς (για να προστεθούν σε άλλα οργανικά μόρια, ή να δημιουργήσουν ATP με χημειώσμωση, ή να δημιουργήσουν NADH από  $NAD^+$ , κ.ά.-Σχήμα 2.3).

16. Γενικό και υπεραπλουστευμένο συμπέρασμα (παρόλα αυτά μεγαλειωδώς θαυμαστό). Η μεταφορά ηλεκτρονίων και πρωτονίων διατηρεί και κινεί τη ζωή.



Σχήμα 2.4. Οι γενικές αντιδράσεις οξειδο-αναγωγής στη φωτοσύνθεση (άνω) και στην κυτταρική αναπνοή (κάτω). Αξιοσημείωτη η σχέση αντίστροφης αναλογίας της θέσης των αντιδρώντων και των προϊόντων στις δύο διαδικασίες. Οτι παράγει η φωτοσύνθεση καταναλώνεται στην κυτταρική αναπνοή και το αντίστροφο.

## ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ

Όλη η ζωή στη Γη οφείλεται στην ατελείωτη ροή ενέργειας από τον ήλιο που βρίσκεται 160 εκατομμύρια χιλιόμετρα μακριά. Από τις θερμοπυρηνικές συντηξεις στον πυρήνα του, όπου το υδρογόνο (H) μετατρέπεται σε ήλιο (He), παράγονται ασύλληπτες ποσότητες ενέργειας οι οποίες με τη μορφή φωτονίων (μεταξύ άλλων) φθάνουν στον πλανήτη μας και τελικά μετασχηματίζονται σε χημική ενέργεια αποθηκευμένη σε χημικούς δεσμούς στα σάκχαρα και στα άλλα οργανικά μόρια προερχόμενα από άνθρακα και νερό. Η διαδικασία με την οποία αυτό γίνεται κατορθωτό ονομάζεται **φωτοσύνθεση** και χαρακτηρίζει τους **αυτότροφους** φωτοσυνθετικούς οργανισμούς στους οποίους περιλαμβάνονται τα **φυτά**, τα **φύκη** και **ορισμένα βακτηρίδια**.



Σε αντίθεση με τους **ετερότροφους** (μη φωτοσυνθέτοντες) οργανισμούς οι οποίοι λαμβάνουν και μεταβολίζουν έτοιμες σύνθετες οργανικές ενώσεις, τα φυτά και τα φύκη προσλαμβάνουν ως τροφή απλές ανόργανες ενώσεις ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ανόργανα ιόντα) χαμηλής ενεργειακής κατάστασης ανεπαρκείς για να καλύψουν τις απαιτήσεις του μεταβολισμού τους τόσο σε ενέργεια όσο και ως δομικά στοιχεία. Την απαιτούμενη ενέργεια την λαμβάνουν από τα φωτόνια και τη μετατρέπουν σε χημική, αποθηκευμένη και διαθέσιμη για χρήση σε ειδικά θαυμαστά μόρια-συνένζυμα τα γνωστά ATP και NADPH. Κατόπιν αφού εξασφάλισαν την πρώτη απαιτούμενη ενέργεια (ATP και NADPH) όλα γίνονται πιο εύκολα και με θαυμαστό, πολύπλοκο και ακριβή μηχανισμό, καλύπτουν κάθε ενεργειακή τους ανάγκη και δρέπουν ακόμα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας από τα μετασχηματισμένα μόρια που προήλθαν (με τη χρησιμοποίηση των ATP και NADPH) από την ενσωμάτωση-μετασχηματισμό του ανόργανου άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) σε οργανικό (σάκχαρα  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ).

«Ανόργανο» και «οργανικό» είναι ανθρώπινες εκφράσεις για να νοηματοδοτήσουν χημικές-βιολογικές καταστάσεις της ύλης.

Τα φυτά, τα φύκη (κυανοβακτήρια και ευκαρυωτικά φύκη), ορισμένα πρωτόζωα και ορισμένα βακτηρίδια που είναι ικανά για τα παραπάνω ονομάζονται **φωτοαυτότροφοι** οργανισμοί. Από αυτούς τα φύκη αν και αποτελούν το 1 % της βιομάζας των φωτοσυνθετικών οργανισμών στη Γη, είναι οι εκπληκτικοί παραγωγοί του 50 % περίπου της παγκόσμιας πρωτογενούς παραγωγής. Και αναφέροντας όλους αυτούς τους οργανισμούς emphaticά ως τους πρωτογενείς μετασχηματιστές της ανόργανης ύλης σε οργανική και πριν αναφερθούμε στην απόλυτη εξάρτηση που έχουν από αυτούς όλοι οι **ετερότροφοι** οργανισμοί του πλανήτη μας (ζώα, μύκητες, βακτηρίδια), δεν μπορούμε παρά να αναφέρουμε και την άλλη κατηγορία οργανισμών (αν και μειονότητα) που μετασχηματίζουν ανόργανη ύλη σε οργανική. Πρόκειται για τα **χημειοαυτότροφα** βακτηρίδια τα οποία παράγουν τα οργανικά συστατικά τους χωρίς τη βοήθεια του φωτός, αλλά αποκτώντας ενέργεια οξειδώνοντας ανόργανες ουσίες όπως θείο και αμμωνία.

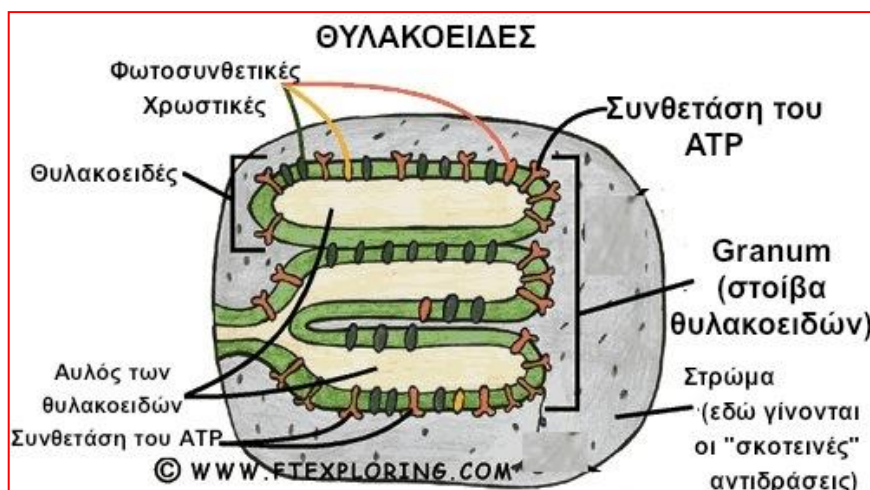
Οι ετερότροφοι οργανισμοί ανίκανοι να παράγουν αυτόνομα την τροφή τους ζουν καταναλώνοντας ενώσεις που παράγουν άλλοι οργανισμοί είτε καταναλώνοντάς τους (καταβρόχθιση), είτε παρασιτώντας σε αυτούς, είτε αποσυνθέτοντάς τα πτώματα, τη νεκρή φυτική ύλη ή και τα περιττωματικά προϊόντα των ζώων. Ανεξαρτήτως όλων των παραπάνω τρόπων θρέψης, οτιδήποτε καταναλώνουν οι ετερότροφοι έχει την προέλευσή του στη φωτοσύνθεση και τα πάντα ανάγονται σε αυτήν. Και μάλιστα το οξυγόνο που χρειάζεται για να ζήσουν και τραφούν, ανάγεται και αυτό στη φωτοσύνθεση μια και από αυτή προέρχεται και από αυτή συντηρείται από τότε που πρωτο-παρήχθη στη Γη (πριν 3 και πλέον δισεκατομμύρια χρόνια), μέχρι σήμερα στα σταθερά του επίπεδα του 21 % της ατμόσφαιρας.

Στα κύτταρα των ευκαρυωτικών φωτοσυνθετικών οργανισμών (για τους προκαρυωτικούς περισσότερα παρακάτω), το όργανο που επιτελεί τη φωτοσύνθεση είναι ένα πλαστιδιο-οργανίδιο που ονομάζεται **χλωροπλάστης** (Σχήμα 2.5). Στα ευκαρυωτικά φύκη συνήθως είναι ένας (στα φυτά συνήθως πολλοί) που μπορεί να καταλαμβάνει και το μεγαλύτερο μέρος του κυτταροπλάσματος. Εξωτερικά είναι λείος και σε τομή αποκαλύπτεται το κάλυμμά του από μια **εξωτερική μεμβράνη**, ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ αυτής και μιας **εσωτερικής μεμβράνης** και εσωτερικά αυτής ένα παχύρρευστο υγρό, το **στρώμα**, που γεμίζει τον εσωτερικό χώρο του χλωροπλάστη. Μέσα στο στρώμα απλώνονται και αναδιπλώνονται τακτοποιημένες τοπικώς σε στοίβες (**κοκκία** ή **γκράνα**) άλλες μεμβράνες, τα **θυλακοειδή**, οι οποίες διαχωρίζουν το στρώμα που τις περιβάλλει από το εσωτερικό τους που ονομάζεται **ενδοθυλακοειδής** ή **ενδομεμβρανικός χώρος**.

Στις μεμβράνες-θυλακοειδή είναι ενσωματωμένα (Σχήμα 2.6) τα λειτουργικά σύμπλοκα μόρια των ποικίλων **χρωστικών** με κυρίαρχες τις **χλωροφύλλες** που είναι τα μόρια που δεσμεύουν τα φωτόνια και επιτελούν το υπόλοιπο έργο της πρώτης φάσης της φωτοσύνθεσης («**φωτεινή αντίδραση**»), κατά την οποία η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε χημική (ATP και NADPH).



Σχήμα 2.5. Τομή χλωροπλάστη (αριστερά) με τις στοίβες (grana) των θυλακοειδών του, πραγματική απεικόνισή του (μέσον) και η σύνδεση των θυλακοειδών στοίβων μεταξύ τους (δεξιά).



Σχήμα 2.6. Λεπτομέρεια μιας στοίβας θυλακοειδών για να δειχθεί η τοποθέτηση επάνω στις θυλακοειδείς μεμβράνες των χρωστικών και των ενζύμων.

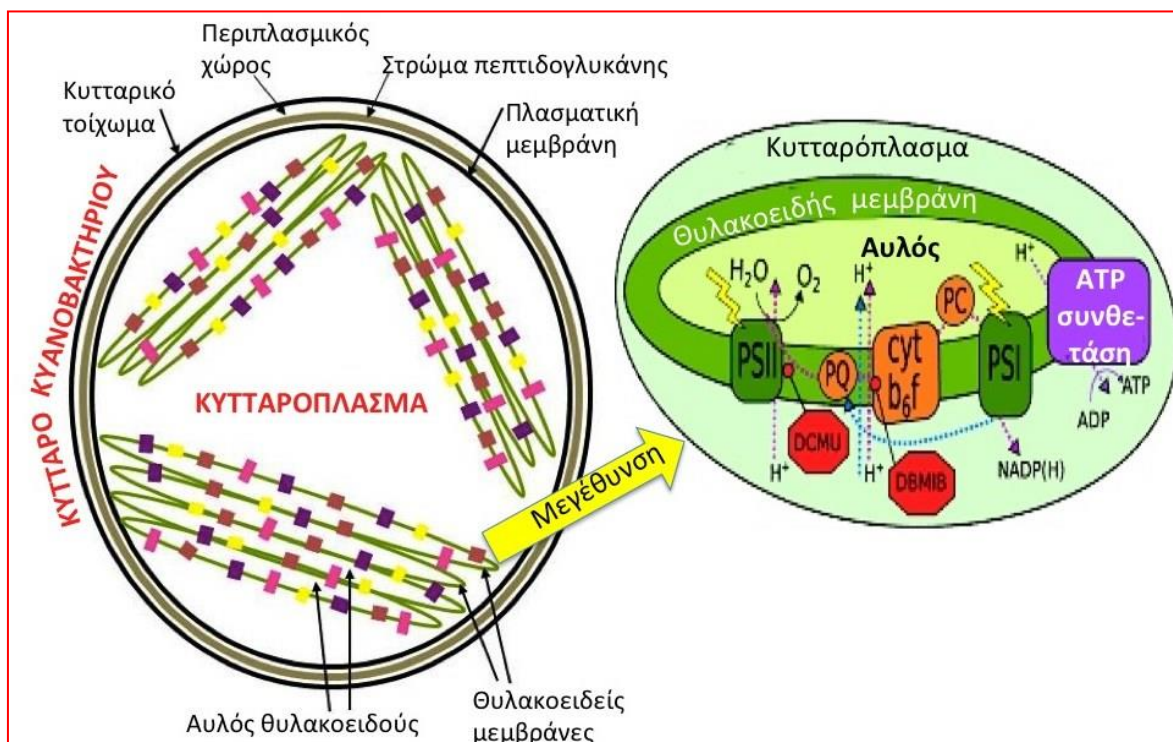


Σχήμα 2.7. Ο ρόλος του κάθε οργανικού μορφώματος στη λειτουργία του χλωροπλάστη.

Η δεύτερη φάση της φωτοσύνθεσης (η λεγόμενη καταχρηστικώς "**σκοτεινή φάση**") κατά την οποία η χημική ενέργεια χρησιμοποιείται για να παραχθεί σάκχαρο από το διοξείδιο του άνθρακα, επιτελείται στο στρώμα. Δηλαδή, και συνοψίζοντας, στις χλωροφύλλες των θυλακοειδών δεσμεύεται η φωτεινή ενέργεια και στο υγρό στρώμα του χλωροπλάστη (αυτό που περιβάλλει τα θυλακοειδή) παράγονται τα σάκχαρα που αποτελούν το τελικό προϊόν, το οποίο κατόπιν θα χρησιμοποιηθεί από τα κύτταρα για να καλύψει με ενέργεια τις ανάγκες τους και για να μετασχηματιστεί με ποικίλες βιοχημικές αντιδράσεις σε πλήθος άλλων δομικών μορίων (Σχήμα 2.7).

Στα προκαρυωτικά φύκη (κυανοβακτήρια) δεν υφίστανται μεν χλωροπλάστες αλλά υπάρχουν οι αναδιπλωμένες και στενά συνωστισμένες θυλακοειδείς μεμβράνες στις οποίες βρίσκονται "εμπεφυγμένες" οι φωτοσυνθετικές χρωστικές (χλωροφύλλες και λοιπές). Οι φωτοσυνθετικές αυτές μεμβράνες των κυανοβακτηρίων διατάσσονται σε παράλληλες σειρές καθ' όλη την εσωτερική επιφάνεια του κυττάρου, μοιάζουν με στοιβαγμένους άδειους σάκους χωρίς όμως τοπικές στοίβες όπως τα γκράνα των θυλακοειδών των χλωροπλάστων (Σχήμα 2.8). Φυσικά μη υπάρχοντος χλωροπλάστη δεν υφίσταται "στρώμα" και τον ρόλο του στρώματος διαδραματίζει το ίδιο το κυτταρόπλασμα. Η ύπαρξη των φωτοσυνθετικών μεμβρανών στα κυανοβακτήρια, είναι η εξαίρεση στον γενικό κανόνα ότι οι προκαρυώτες δεν διαθέτουν μεμβράνες άλλες πέραν της πλασματικής μεμβράνης του κυττάρου τους (τα άλλα φωτοσυνθετικά βακτηρίδια επιτελούν φωτοσύνθεση σε μεμβράνες που καλύπτουν ειδικά πολυάριθμα κυστίδια).





Σχήμα 2.8. Εικονική αναπαράσταση της θέσης και της διάταξης των θυλακοειδών μεμβρανών στο κυανοβακτηριακό κύτταρο (αριστερά) και λεπτομέρεια μιας θυλακοειδούς μεμβράνης με τα ειδικά της μακρομόρια που συμμετέχουν στη φωτοσύνθεση (δεξιά). Τα κυανοβακτήρια δεν διαθέτουν χλωροπλάστες.

Η φωτοσύνθεση μπορεί να συνοψιστεί στην απλουστευμένη χημική αντίδραση:



Ο υδατάνθρακας  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  που παράγεται είναι η γλυκόζη (ένα από τα κύρια φωτοσυνθετικά προϊόντα) και το νερό που εμφανίζεται και στα δύο σκέλη της αντίδρασης έχει την αιτία του στο ότι 12 μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  καταναλώνονται κατά την αντίδραση και 6  $\text{H}_2\text{O}$  παράγονται. Απαλείφοντας τα παραγόμενα νερά η εξίσωση απλοποιείται σε:



και απλοποιώντας τη ακόμα περισσότερο:



Αν ο δείκτης της παραπάνω εξίσωσης έδειχνε αριστερά αντί για δεξιά θα αντιπροσώπευε την κυτταρική αναπνοή που γίνεται στα μιτοχόνδρια όλων των ευκαρυωτικών κυττάρων (ζωικών, φυτικών, πρωτίστων, μυκήτων) και στις "αναδιπλώσεις" της πλασματικής μεμβράνης των προκαρυωτικών, δηλαδή μπορούμε έτσι να συλλάβουμε και νοητικώς το βαθύτερο "νόημα" της φωτοσύνθεσης που είναι να παρέχει "καύσιμο" για τη ζωή.

**Χρήσιμη επισήμανση-υπενθύμιση.** Όλα τα φυτά και τα φύκη εκτός από το να φωτοσυνθέτουν απορροφώντας  $\text{CO}_2$  και παράγοντας  $\text{O}_2$  συνάμα "αναπνέουν", δηλαδή επιτελούν κυτταρικές οξειδώσεις καταναλώνοντας  $\text{O}_2$  και παράγοντας  $\text{CO}_2$ . Είναι που σε "συνήθη" δραστηριότητα πιο πολύ φωτοσυνθέτουν παρά αναπνέουν η αιτία για την υπεροχή της παραγωγής οξυγόνου έναντι της κατανάλωσής του.

Ο γενικός-απλουστευμένος χημικός συμβολισμός  $\text{CH}_2\text{O}$  για τους υδατάνθρακες (ετυμολογία: ένας άνθρακας για ένα ύδωρ) μας βοηθά να φανταστούμε τη δημιουργία ενός μορίου γλυκόζης με τη χρησιμοποίηση ενός ατόμου άνθρακα κάθε φορά. Εξι (6) επαναλήψεις θα δώσουν το μόριο της γλυκόζης που έχει 6 άτομα άνθρακα.

Κατά την πορεία της επιστημονικής σκέψης για να κατανοήσει τη φωτοσύνθεση, το αναμφισβήτητο γεγονός ήταν ότι ο άνθρακας (C) του σακχάρου ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) προέρχεται φυσικά από το διοξείδιο ( $\text{CO}_2$ ). Όμως για την προέλευση του οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ) που απελευθερώνεται, η αληθής εξήγηση δόθηκε κατά τη δεκαετία του 1930. Μέχρι τότε η συντριπτική πλειονότητα των επιστημόνων δέχονταν την άποψη του Ολλανδού φυσικού Ingenhousz (1796) ότι το οξυγόνο προέρχεται από την κατά τη φωτοσύνθεση διάσπαση του  $\text{CO}_2$  σε άνθρακα και οξυγόνο. Βάσει αυτού του μοντέλου η όλη διαδικασία της φωτοσύνθεσης συνέβαινε σε δύο βήματα. Πρώτα το διοξείδιο διαχωρίζεται σε άνθρακα και οξυγόνο και κατόπιν προστίθεται νερό στον άνθρακα για να προκύψει υδατάνθρακας. Δηλαδή:

Βήμα 1.  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$

Βήμα 2.  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$

Αυτή την κρατούσα άποψη αμφισβήτησε και τελικά αποδείχθηκε ότι είχε δίκιο, ο κατά το 1931 μεταπτυχιακός φοιτητής Ολλανδοαμερικανός μικροβιολόγος Cornelius van Niel (1897-1985) στο πανεπιστήμιο του Stanford. Ο van Niel απέδειξε ότι το οξυγόνο προέρχεται από τη διάσπαση του νερού και όχι του διοξειδίου.

Η γοητευτική ιστορία της ανακάλυψής του ξεκίνησε όταν μελετούσε τη φωτοσύνθεση σε διάφορους τύπους βακτηριδίων. Κάποιοι τύποι συνέθεταν υδατάνθρακες από το  $\text{CO}_2$  δίχως όμως να παράγεται  $\text{O}_2$ . Ο van Niel συμπέρανε ότι στα βακτηρίδια (τουλάχιστον) το  $\text{CO}_2$  δεν διαχωρίζεται σε άνθρακα και οξυγόνο. Μάλιστα μια κατηγορία βακτηριδίων απαιτούσε υδρόθειο ( $\text{H}_2\text{S}$ ) και όχι νερό για να επιτελέσει τη φωτοσύνθεση, παράγοντας κίτρινους «σβόλους» θείου ως παραπροϊόν (μην ξεχνάμε ότι και το οξυγόνο αποτελεί παραπροϊόν της φωτοσύνθεσης), κατά την παρακάτω αντίδραση:



Ο van Niel σκέφθηκε ότι τα βακτηρίδια διαχωρίζουν το  $\text{H}_2\text{S}$  και χρησιμοποιούν το υδρογόνο για να παρασκευάσουν σάκχαρα. Γενίκευσε το συλλογισμό του στο ότι όλοι οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί απαιτούν μεν κάποια «πηγή» υδρογόνων αλλά αυτή η πηγή μπορεί να ποικίλλει, δηλαδή:

Θειοβακτηρίδια:  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{ενέργεια φωτός} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$

Φυτά/φύκη:  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{ενέργεια φωτός} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Γενικώς:  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{A} + \text{ενέργεια φωτός} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{A}$

Κατόπιν των παραπάνω, ο van Niel υπέθεσε ότι τα φυτά διαχωρίζουν το νερό ως πηγή υδρογόνου απελευθερώνοντας το οξυγόνο ως παραπροϊόν.

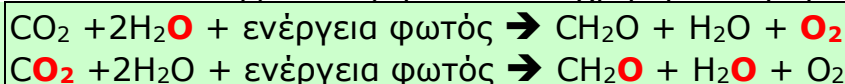
Η θεωρία του αποδείχθηκε πλήρως 20 χρόνια μετά (1941), από τους Ruben, Raudall, Kamen και Hyde οι οποίοι χρησιμοποίησαν οξυγόνο-18 ( $^{18}\text{O}$ ), δηλαδή ένα βαρύ ισότοπο του οξυγόνου ως μαρκαρισμένο άτομο (είτε στο μόριο του νερού  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  μόνο, είτε στο μόριο του διοξειδίου  $\text{C}^{18}\text{O}_2$



μόνο) για να παρακολουθήσουν την πορεία του στις χημικές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης.

Το O<sub>2</sub> που προέκυψε από τη φωτοσύνθεση όπου μόνο το νερό ήταν μαρκαρισμένο (H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>), ήταν εξ' ολοκλήρου <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. Αντίθετα κατά τη φωτοσύνθεση όπου μόνο το διοξείδιο ήταν μαρκαρισμένο (C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>), δεν προέκυψε καθόλου <sup>18</sup>O<sub>2</sub> αλλά μόνο O<sub>2</sub>.

Δηλαδή αν στις παρακάτω αντιδράσεις με κόκκινο αντιπροσωπεύεται το ισότοπο-δείκτης του οξυγόνου που χρησιμοποιήθηκε στα δύο πειράματα:



Γίνεται εύκολα και παραστατικά κατανοητό το ότι το αέριο οξυγόνο προέρχεται μόνο από τη διάσπαση του νερού.

Κατά τη φωτοσύνθεση αποθηκεύεται ενέργεια ενώ κατά την κυτταρική "αναπνοή" ξοδεύεται ενέργεια. Οι ετερότροφοι οργανισμοί μόνο ξοδεύουν ενώ οι αυτότροφοι ξοδεύουν μεν και αυτοί αλλά συνάμα παράγουν και πολύ περισσότερη απ' ό,τι ξοδεύουν. Ακριβώς η αποταμιευμένη ενέργειά τους είναι που συντηρεί και τους ετερότροφους.

Κατά την κυτταρική αναπνοή απελευθερώνεται ενέργεια από τα οξειδούμενα σάκχαρα και είναι η ενέργεια που υπάρχει στα **ηλεκτρόνια των υδρογονικών δεσμών** όταν αυτά μεταφέρονται από ειδικά μόρια μεταφορείς στο οξυγόνο (οξειδωτική ουσία) το οποίο ανάγεται, ενώ από τα σάκχαρα που διασπώνται (χάνουν υδρογόνα και άνθρακα), παράγονται ως υποπροϊόντα νερό και διοξείδιο του άνθρακα.

**Υπενθύμιση.** Η απώλεια ηλεκτρονίου/ων, ή ατόμου/ων υδρογόνου, ή η προσθήκη οξυγόνου ονομάζεται **οξειδωση** και το άτομο ή το μόριο που έχασε ηλεκτρόνιο, ή υδρογόνο, ή προσέλαβε οξυγόνο καλείται **οξειδωμένο**. Αντιθέτως η πρόσληψη ηλεκτρονίου/ων, υδρογόνου, ή η απώλεια οξυγόνου ονομάζεται **αναγωγή** και το υφιστάμενο αυτά προκύπτουν άτομο ή μόριο καλείται **ανηγμένο**. Κατά την αναγωγική βιολογική διαδικασία έχουμε τελικώς αύξηση της συνολικής ενέργειας στους χημικούς δεσμούς που σχηματίζονται (με δαπάνη βεβαίως κάποιου είδους ενέργειας), ενώ κατά την οξειδωτική διαδικασία απελευθερώνεται ενέργεια καθώς ελαττώνεται η ενέργεια των χημικών δεσμών. Οξειδωση και αναγωγή συμβαίνουν ταυτόχρονα και η διαδικασία ονομάζεται **οξειδοαναγωγή**.

Τα ηλεκτρόνια κατά τη μεταφορά τους στο οξυγόνο χάνουν σταδιακά δυναμική ενέργεια. Στα μιτοχόνδρια όπου συμβαίνουν αυτές οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις η απελευθερούμενη ενέργεια διατίθεται για να παραχθεί ATP.

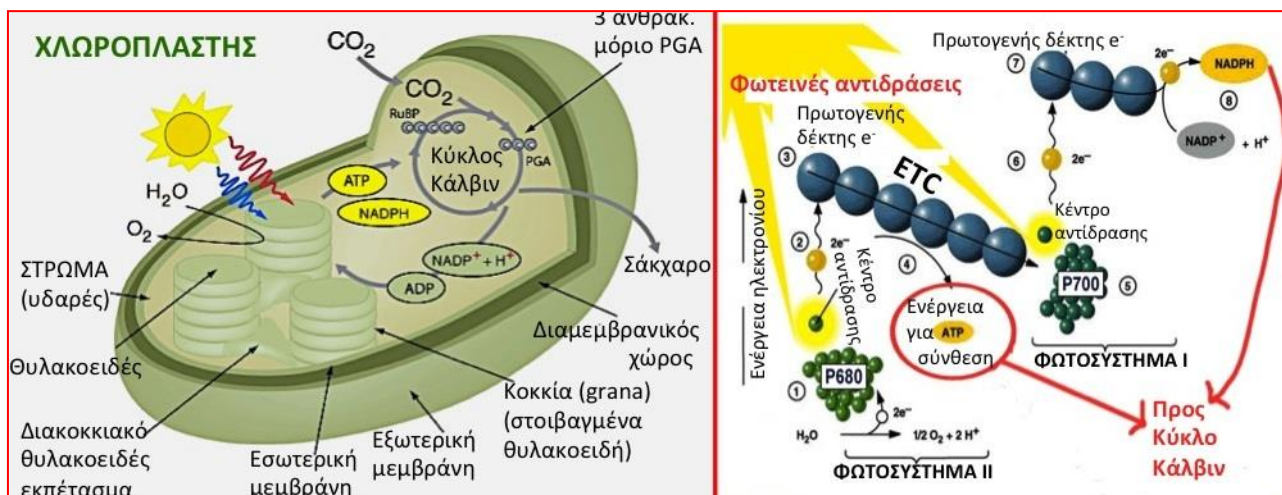
Και η φωτοσύνθεση είναι μια οξειδοαναγωγική διαδικασία μόνο που σε αυτή η ροή των ηλεκτρονίων είναι η αντίστροφη. Τώρα είναι το νερό που οξειδώνεται-διασπάται και τα ηλεκτρόνια του μεταφέρονται στο διοξείδιο του άνθρακα το οποίο ανάγεται σε σάκχαρο. Τα ηλεκτρόνια δεν είναι δυνατόν να «κατρακυλούν» ενεργειακά σε αμφότερες κατευθύνσεις. Κατά την μεταφορά τους από το νερό στο σάκχαρο αυξάνουν την δυναμική τους ενέργεια, ενώ τη χάνουν κατά τη μεταφορά τους στο οξυγόνο. Στη μεν πρώτη περίπτωση, της φωτοσύνθεσης, η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας είναι  $\Delta G = + 686 \text{ kcal/mol}$ , παρέχεται από τον ήλιο και είναι αυτή που απαιτείται για να αναχθεί το διοξείδιο του άνθρακα σε γλυκόζη (ενδεργονική), ενώ στη δεύτερη περίπτωση, της κυτταρικής αναπνοής

(οξειδωση της γλυκόζης σε διοξείδιο), υπάρχει μείωση της ελεύθερης ενέργειας κατά το ίδιο ποσό ( $\Delta G = - 686 \text{ kcal/mol}$ ), εξεργονική.

Γενικό συμπέρασμα: Ο ήλιος παρέχει την ενέργεια για να "εκτοξεύσει" τα ηλεκτρόνια από το νερό στις υψηλές ενεργειακές τους "κούρνιες" στο μόριο του σακχάρου.

### Τα δύο στάδια της φωτοσύνθεσης

Η φωτοσύνθεση είναι μια θαυμαστά περίπλοκη διαδικασία και οι συνοπτικές εξισώσεις που την περιγράφουν στα εγχειρίδια είναι απλοστευτικές (αναγκαστικά όμως για να συλλάβουν την ουσία της οι μαθητεύομενοι). Στην πραγματικότητα πρόκειται για δύο διαδικασίες με την κάθε μια με πολλαπλά "βήματα". Τα δύο στάδια της φωτοσύνθεσης (Σχήμα 2.9) είναι "**οι φωτεινές αντιδράσεις**" (light reactions) και ο "**κύκλος του Κάλβιν**" (Calvin cycle). Το μεν πρώτο συμβαίνει απαραίτητως παρουσία φωτός ενώ το δεύτερο δεν χρησιμοποιεί φως αλλά και ούτε αναστέλλεται από την παρουσία φωτός, οπότε ο καταχρηστικώς και λανθασμένα χρησιμοποιούμενος ενίοτε ορισμός του ως "σκοτεινή φάση" πρέπει να απορριφθεί ως παραπλανητικός.

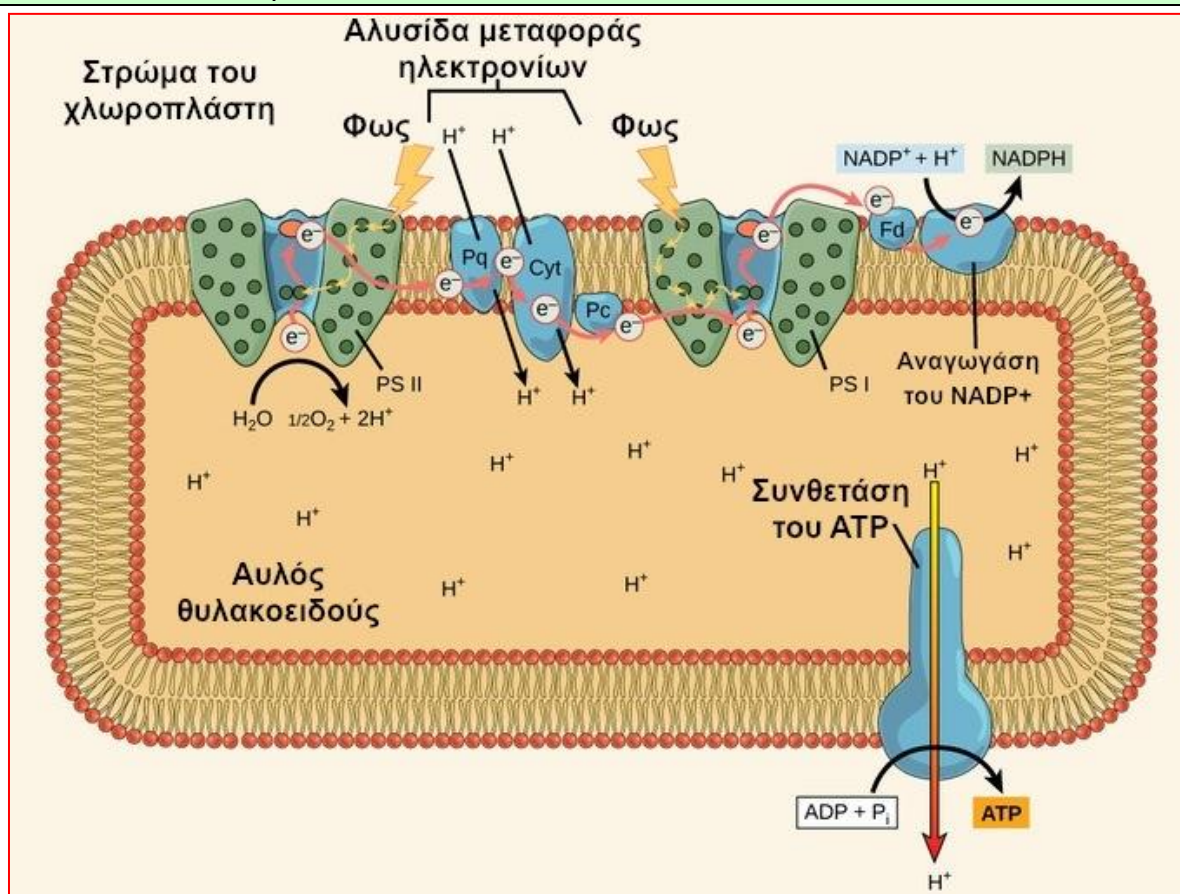


Σχήμα 2.9. Σχηματική αναπαράσταση των τοποθεσιών εντός του χλωροπλάστη όπου συμβαίνει η φωτεινή και η "σκοτεινή" φάση (κύκλος Κάλβιν) της φωτοσύνθεσης (αριστερά) και σχηματική γενικευμένη αναπαράσταση των φωτεινών αντιδράσεων (δεξιά). ETC = Electron Transport Chain = Αλυσίδα Μεταφοράς Ηλεκτρονίων.

Οι φωτεινές αντιδράσεις είναι τα βήματα της φωτοσύνθεσης που μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε χημική ενέργεια. Το φως που απορροφάται από τη χλωροφύλλη οδηγεί τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το νερό σε ένα δέκτη ηλεκτρονίων το συνένζυμο **NADP<sup>+</sup>** (νικοτιναμιδο-αδενινο-φωσφοδινουκλεοτίδιο) το οποίο προσωρινά τα αποθηκεύει στην υψηλή ενεργειακή τους κατάσταση (Σχήματα 2.10 & 2.11). Το νερό διασπάται κατά τη διαδικασία αυτή σε πρωτόνια υδρογόνου ( $\text{H}^+$ ) και οξυγόνο και είναι ακριβώς κατά τη φωτεινή φάση της φωτοσύνθεσης που απελευθερώνεται αέριο οξυγόνο ως παραπροϊόν (αλλά προϊόν ζωοδότης για όλους τους οργανισμούς).

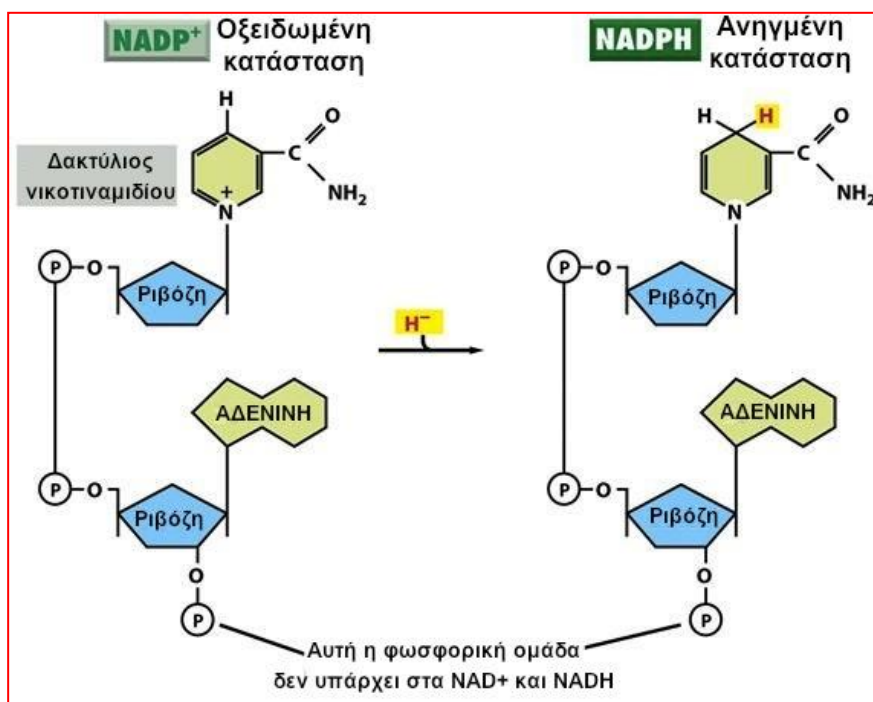
Ο δέκτης ηλεκτρονίων  $\text{NADP}^+$  της φωτεινής φάσης είναι το “ξαδελφάκι” του  $\text{NAD}^+$  (νικοτιναμιδο-αδενινο-δινουκλεοτίδιο), του συνενζύμου που δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων στην κυτταρική αναπνοή, διαφέρουν μόνο στην παρουσία μιας φωσφορικής ομάδας επιπλέον στο μόριο του  $\text{NADP}^+$ . Οι φωτεινές αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ηλιακή ενέργεια ανάγουν το  $\text{NADP}^+$  σε  $\text{NADPH}$  προσθέτοντάς του δύο ηλεκτρόνια ( $2e^-$ ) μαζί με ένα πρωτόνιο ( $\text{H}^+$ ). Εκτός αυτού οι φωτεινές αντιδράσεις δημιουργούν και  $\text{ATP}$  τροφοδοτώντας την προσθήκη μιας φωσφορικής ομάδας στο  $\text{ADP}$  με μια διαδικασία που ονομάζεται **φωτοφωσφορυλίωση**. Τελική κατάληξη των φωτεινών αντιδράσεων είναι η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική υπό τη μορφή δύο ενώσεων, του  $\text{NADPH}$  που αποτελεί πηγή ενεργοποιημένων ηλεκτρονίων και του  $\text{ATP}$  του «πολύπλευρου» ενεργειακού «νομίσματος» των κυττάρων.

**Σημείωση.** Δεν παράγονται σάκχαρα κατά τις φωτεινές αντιδράσεις. Αυτό αποτελεί μια διεργασία αποκλειστικώς της επόμενης φάσης της φωτοσύνθεσης, τον κύκλο του Κάλβιν.

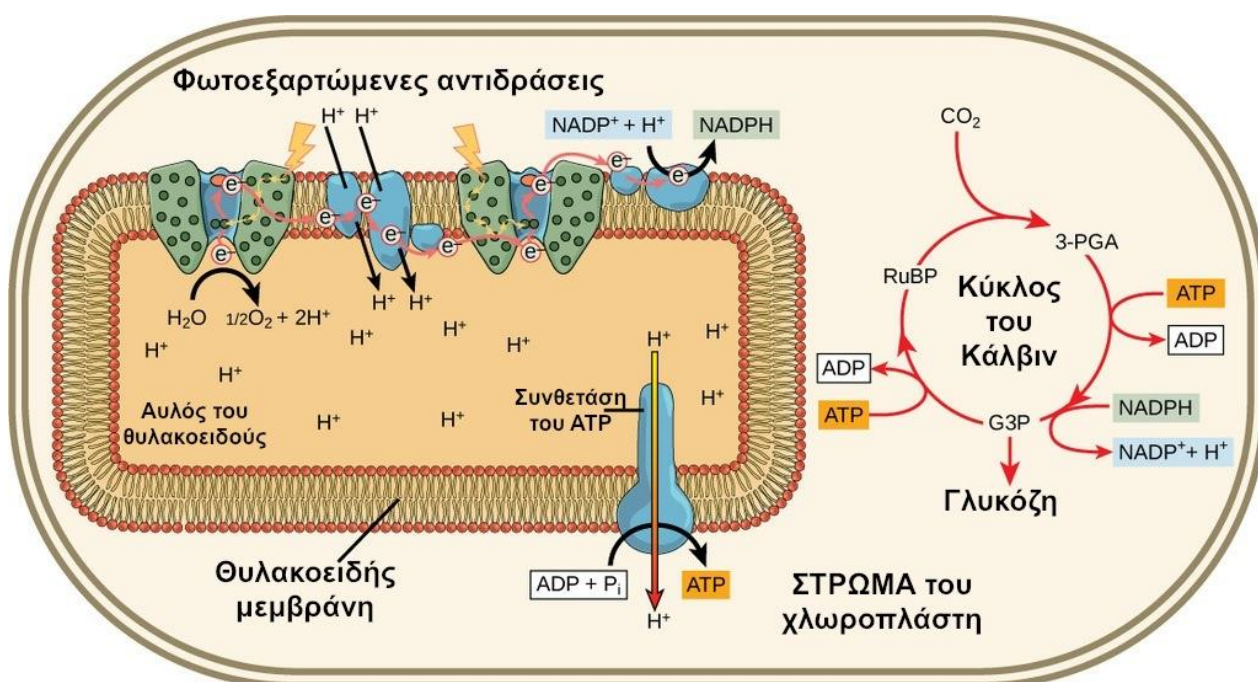


Σχήμα 2.10. Λεπτομέρεια τμήματος θυλακοειδούς μεμβράνης με εμπηγμένες σε αυτή όλες τις επιμέρους μακρομοριακές δομές που συμμετέχουν στη φωτεινή αντίδραση της φωτοσύνθεσης. Η χλωροφύλλη του ενεργού κέντρου του φωτοσυστήματος II (PS II) ενεργοποιούμενη από το φως δίδει ηλεκτρόνια στο σύστημα (αλυσίδα) μεταφοράς ηλεκτρονίων το οποίο τα αποδίδει στη χλωροφύλλη του φωτοσυστήματος I η οποία ενεργοποιούμενη από το φως τα έχασε αποδίδοντάς τα μέσω της φερεδοξίνης (Fd) στην αναγωγή του  $\text{NADP}^+$  για να δημιουργηθεί  $\text{NADPH}$ .





Σχήμα 2.11. Οι δύο καταστάσεις του συνενζύμου NADP ως οξειδωμένη μορφή (NADP<sup>+</sup>) και ως ανηγμένη (NADPH). Το πρωτόνιο (H<sup>+</sup>) μαζί με 2 ηλεκτρόνια που προήλθαν από τη διάσπαση του H<sub>2</sub>O κατά τη φωτεινή αντίδραση ανάγουν το NADP<sup>+</sup> σε NADPH.



Σχήμα 2.12. Σχηματική παραστατική εικόνα της θέσης του θυλακοειδούς του Σχήματος 2.10 στο χλωροπλάστη για να δειχθεί η θέση των αντιδράσεων του κύκλου του Κάλβιν στο στρώμα του χλωροπλάστη. Τα NADPH και ATP που παρήχθησαν στη φωτεινή αντίδραση χρησιμοποιούνται στον κύκλο του Κάλβιν για να αναχθεί το δεσμευόμενο CO<sub>2</sub> σε γλυκόζη.

Ο κύκλος του Κάλβιν (Melvin Calvin, 1911-1997, Αμερικανός βιοχημικός βραβείο Νομπέλ 1961) που ονομάστηκε έτσι από τον M. Calvin που τον παρουσίασε τη δεκαετία του 1940 μαζί με τους συνεργάτες του Andrew Benson και James Bassham, αποτελεί αλληλοδιάδοχες χημικές αντιδράσεις που εξηγούν καταρχήν την ενσωμάτωση (στερέωση-fixation) του CO<sub>2</sub> του

αέρα (και του νερού) στα φωτοσυνθέτοντα φυτά (και φύκη) σε οργανικές ενώσεις. Κατόπιν αυτές οι οργανικές ενώσεις (στη συνέχεια του κύκλου) ανάγονται ως προς τον άνθρακά τους σε υδατάνθρακες μέσω της πρόσληψης ηλεκτρονίων που τους παρέχουν τα ήδη δημιουργηθέντα κατά τη φωτεινή φάση μόρια του NADPH (να που καταλήγουν τελικώς τα ενεργοποιημένα ηλεκτρόνια που είχε αποκτήσει το NADP<sup>+</sup> από το νερό). Ομως για να γίνει αυτό χρειάζεται και επιπλέον ενέργεια που την παρέχει το ATP (να που χρειάζεται και το ATP που παρήχθη και αυτό στη φωτεινή φάση) (Σχήμα 2.12).

**Γενικό συνοψιστικό συμπέρασμα:** Ο κύκλος του Κάλβιν παράγει σάκχαρα μόνο εφόσον τροφοδοτείται με την κατάλληλη ενέργεια που του την προμηθεύουν τα NADPH και ATP που παρήγαγε η φωτεινή φάση. Τα NADPH και ATP που συνεχώς ξοδεύονται στον κύκλο του Κάλβιν, πρέπει να αναγεννώνται και αυτό γίνεται μόνο εφόσον υπάρχει φως και λειτουργεί η φωτεινή φάση. Συνεπώς ο κύκλος του Κάλβιν μπορεί να λειτουργεί μόνο κατά τη διάρκεια του φωτισμού επειδή εξαρτάται έμμεσα από τη φωτεινή φάση της φωτοσύνθεσης. Αυτός είναι και ο λόγος που δεν πρέπει να τον ονομάζουμε με την κακώς καθιερωθείσα έκφραση «σκοτεινή φάση».

Τα θυλακοειδή των χλωροπλαστών είναι οι θέσεις όπου γίνονται οι φωτεινές αντιδράσεις, όμως ο βιοχημικός κύκλος του Κάλβιν πραγματοποιείται στην περιοχή του στρώματος. Τα χιλιάδες μόρια του NADP<sup>+</sup> και ADP που βρίσκονται στη «σούπα» του υδαρούς στρώματος «προσκρούοντας» στη μεμβράνη των θυλακοειδών «μαζεύουν» ηλεκτρόνια και φωσφορικές ρίζες αντίστοιχα, γίνονται NADPH και ATP και κατόπιν μεταφέρουν το υψηλό ενεργειακό τους φορτίο στις χημικές μετατροπές που γίνονται στον κύκλο του Κάλβιν.

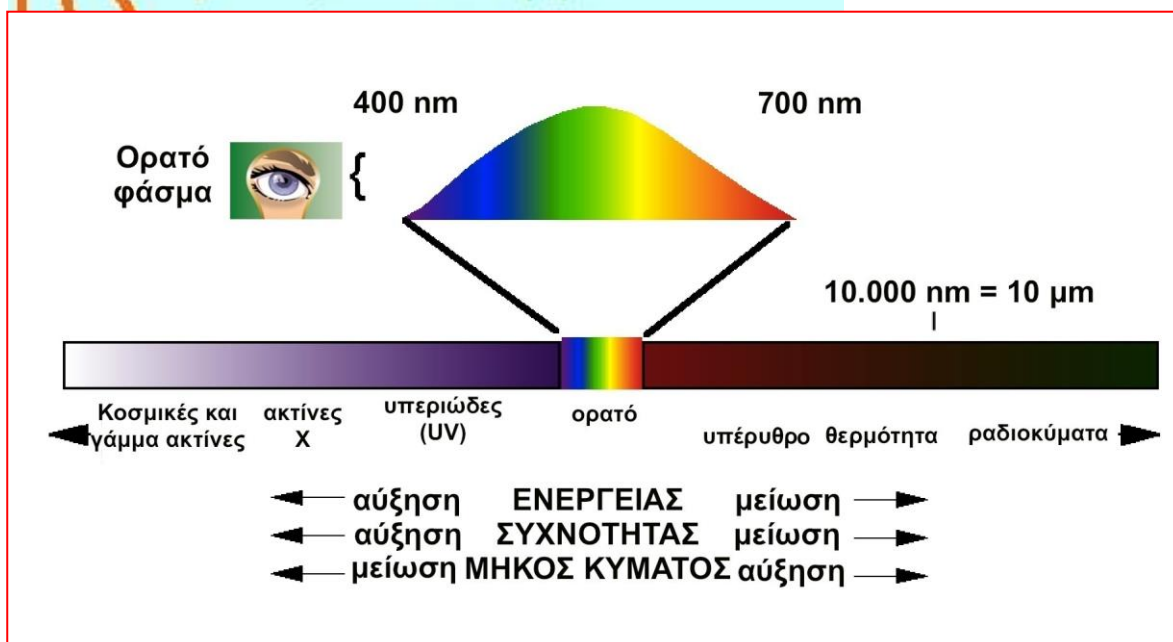
### **Φωτεινές αντιδράσεις – Σύλληψη της ενέργειας του φωτός**

Η ενέργεια που εκπέμπεται από το ασύλληπτα γιγαντιαίο θερμοπυρηνικό «εργοστάσιο» που ονομάζουμε **Ηλιο**, προκύπτει από αντιδράσεις πυρηνικών συντήξεων σαν κι' αυτές μιας υδρογονοβόμβας. Τέσσερα άτομα **υδρογόνου** συντήκονται για να δώσουν ένα άτομο **ηλίου** (He) με μάζα όμως ελαφρά λιγότερη από τις 4 μάζες των ατόμων υδρογόνου. Η μάζα που λείπει έχει μετατραπεί σε ενέργεια κατά την «Αϊνστάνια» εξίσωση  $E = mc^2$ . Κάθε δευτερόλεπτο 2.000.000 τόνοι υδρογόνου μετατρέπονται σε ήλιον απελευθερώνοντας ασύλληπτες ποσότητες ενέργειας εκπεμπόμενες στο διάστημα. Από αυτές τις ποσότητες ένα πολύ μικρό ποσό μόνο φθάνει στη Γη και ακόμα λιγότερο από αυτό φθάνει στους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς όπου ενεργοποιεί τους χλωροπλάστες (Σχήμα 2.13). Το συνολικό ποσό της ακτινοβόλου ηλιακής ενέργειας που κατ' έτος φθάνει στη Γη ανέρχεται σε  $13 \times 10^{23}$  kcal, ισοδύναμο με καθημερινή ενέργεια 1.000.000 ατομικών βομβών σαν αυτή που κατέστρεψε την άτυχη Χιροσίμα. Από αυτό το ποσό περί το 1/3 ανακλάται πίσω στο διάστημα. Από τα υπόλοιπα 2/3 το περισσότερο μέρος τους απλώς ζεσταίνει τη Γη. Τελικά πολύ λιγότερο από το 1% της συνολικής ενέργειας των φωτονίων που έφθασαν μέχρι τον πλανήτη μας διατίθεται για τη φωτοσύνθεση.





Σχήμα 2.13. Αφαιρετική παραστατική απεικόνιση του ελάχιστου ποσοστού της ηλιακής ενέργειας που χρησιμοποιείται για τη φωτοσύνθεση στη Γη. Και όμως αυτό το ελάχιστο ποσοστό από την ασύλληπτα τεράστια ποσότητα ενέργειας που απελευθερώνει ο Ήλιος συντηρεί τη ζωή.

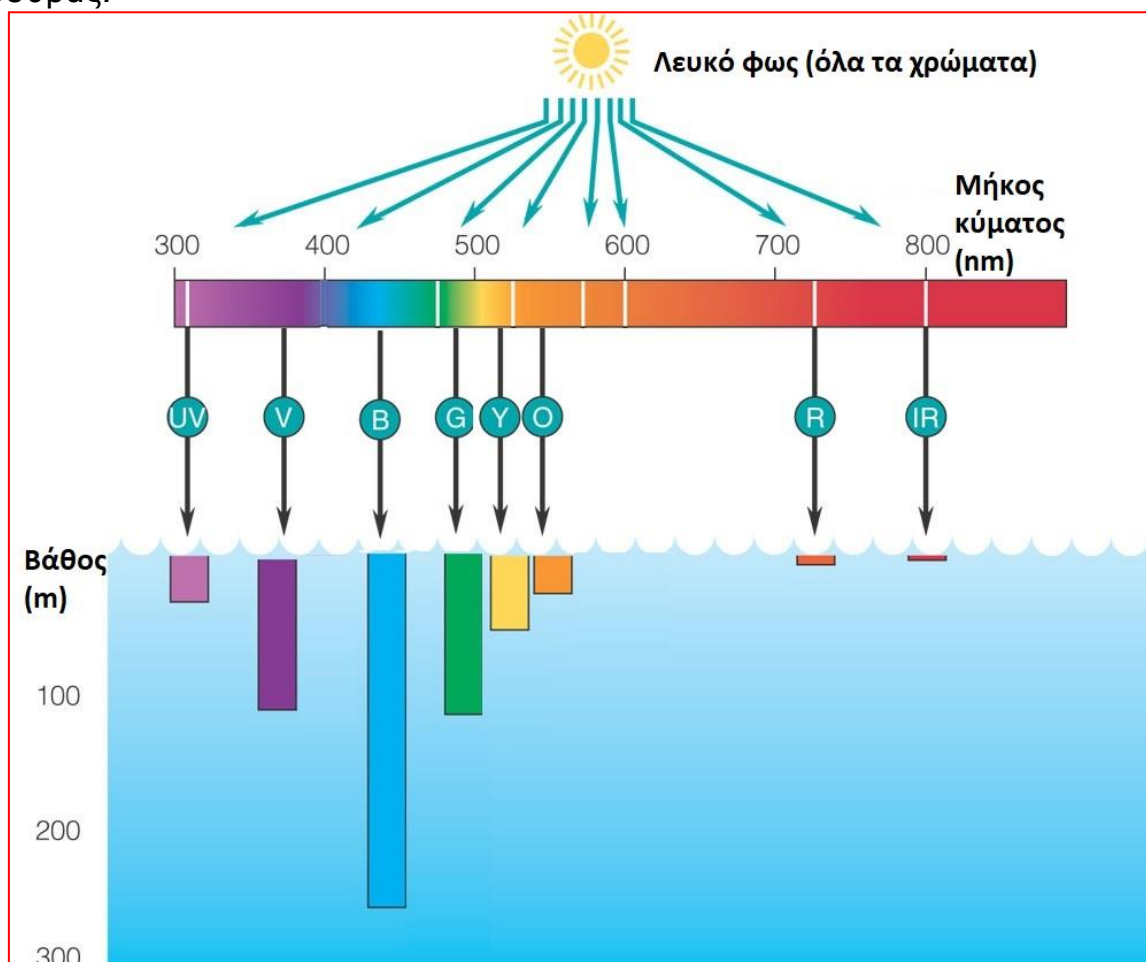


Σχήμα 2.14. Το ορατό μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας αποτελεί ένα πολύ μικρό τμήμα του στο εύρος 400-700 nm. Αυτό το εύρος αξιοποιεί η φωτοσύνθεση.

Το φως είναι μια **ηλεκτρομαγνητική ενέργεια** ονομαζόμενη επίσης και **ακτινοβολία**. Η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια «ταξιδεύει» με ρυθμικά κύματα ανάλογα με αυτά που δημιουργούνται από το ρίξιμο μιας πέτρας σε μια ήρεμη λιμνούλα. Στην πραγματικότητα όμως τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι διαταραχές ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων και όχι διαταραχές μεταδιδόμενες σαν τις αναδιπλώσεις της επιφάνειας του νερού στην παραπάνω παρομοίωση. Το μήκος κύματος αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών κορυφών του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Η ηλιακή ακτινοβολία αποτελείται από μείγμα κυματικών μηκών, από ασύλληπτα μικρά (<1nm-ακτίνες-γ), έως τεράστια (>1km-ραδιοφωνικά

κύματα). Το συνολικό εύρος της ακτινοβολίας ονομάζεται **ηλεκτρομαγνητικό φάσμα** και από το φάσμα αυτό μια πολύ μικρή περιοχή του στο εύρος (**400-700 nm**) είναι υψίστης σημασίας για τη ζωή. Η περιοχή αυτή αποτελεί το **ορατό φάσμα** του φωτός (Σχήμα 2.14), στο φάσμα αυτό περικλείονται όλα τα ορατά χρώματα και στο φάσμα αυτό ανήκουν και τα μήκη κύματος που αξιοποιούνται κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης.

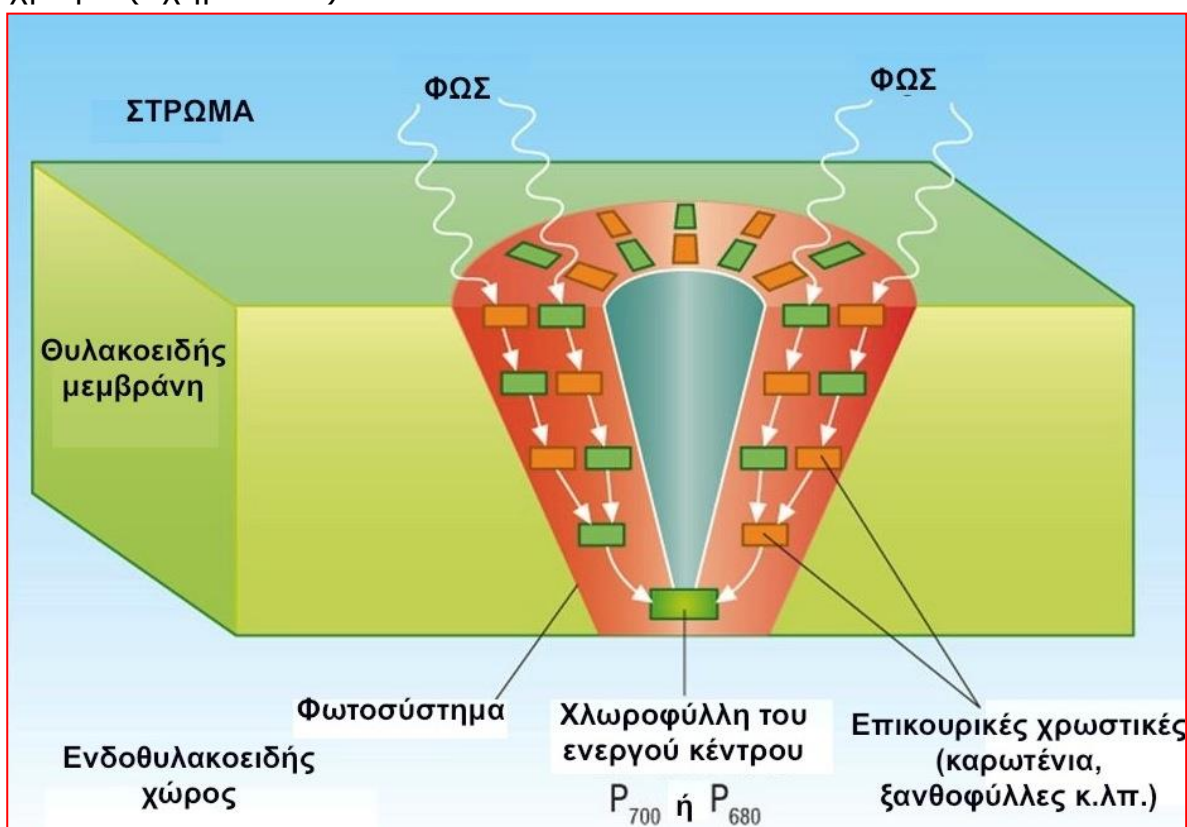
Η θεωρία του φωτός ως κυματικής φύσεως οντότητα εξηγεί θεωρητικώς τις περισσότερες από τις ιδιότητες που παρουσιάζει, αλλά από άλλη θεωρητική σκοπιά, ακριβώς για να μπορέσουμε να εξηγήσουμε κάποιες ιδιαιτερότητές του, θεωρούμε ότι το φως συμπεριφέρεται σαν να αποτελείται από διακριτά σωματίδια καλούμενα **κβάντα** ή **φωτόνια**. Τα φωτόνια μπορεί να μην είναι υλικές οντότητες αλλά δρουν σαν να έχει κάθε ένα από αυτά μια ορισμένη ποσότητα ενέργειας. Τα φωτόνια των διαφόρων κυματικών μηκών του φωτός διαθέτουν τόσο περισσότερη ενέργεια όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος. Ένα φωτόνιο της ιώδους περιοχής του φάσματος περιέχει σχεδόν διπλάσια ενέργεια από ένα φωτόνιο της ερυθράς.



Σχήμα 2.15. Η διείσδυση των διαφόρων μηκών κύματος του ορατού φωτός στο νερό. Γενικώς το κόκκινο απορροφάται πλήρως στα πρώτα μέτρα, ακολουθεί το πορτοκαλοκίτρινο και το ιώδες. Το πράσινο και το κυανό απορροφώνται λιγότερο και διεισδύουν βαθύτερα ενώ το μπλε διεισδύει μέχρι και 280 m περίπου (πολύ εξασθενημένο βέβαια).

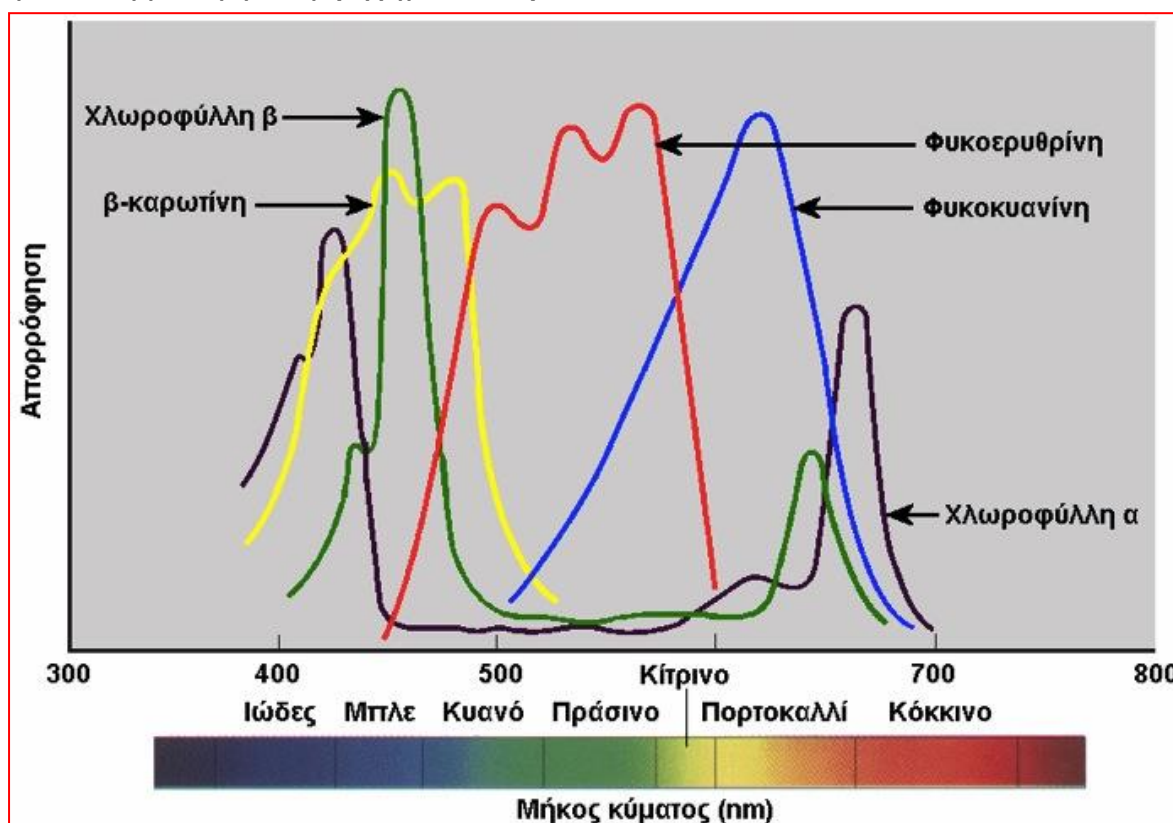
Η ατμόσφαιρα της Γης δρώντας ως φίλτρο αφήνει να περάσει και να φτάσει στη επιφάνεια του πλανήτη ένα μόνο μέρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπει ο ήλιος. Μέσα σε αυτό το μέρος συμπεριλαμβάνεται το ορατό φάσμα του φωτός το οποίο χρησιμοποιείται και από τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Γενικώς το μπλε και το ερυθρό μήκος κύματος είναι οι περιοχές του φάσματος που απορροφώνται πιο αποτελεσματικά από τη χλωροφύλλη για να δώσουν την ενέργεια για τις φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης.

Όταν το φως συναντά ύλη, είτε διέρχεται διά μέσου αυτής, είτε ανακλάται, είτε απορροφάται απ' αυτή. Οι χρωστικές είναι ουσίες που απορροφούν το ορατό φως και οι διάφοροι τύποι χρωστικών απορροφούν διαφορετικά μήκη κύματος. Τα απορροφούμενα μήκη εξαφανίζονται από την όρασή μας. Κάποια χρωστική που θα απορροφούσε όλα τα μήκη κύματος θα φαινόταν μαύρη. Συνεπώς όταν κάποια χρωστική φωτίζεται με λευκό φως, το χρώμα που βλέπουμε να έχει είναι αυτό που ανακλάται ή διέρχεται διά αυτής. Για παράδειγμα, ένα φύλλο φαίνεται πράσινο επειδή η χλωροφύλλη που διαθέτει απορροφά το μπλε και το κόκκινο ενώ ανακλά και αφήνει να διέρχεται το πράσινο μέρος του φάσματος του φωτός. Στο νερό των ωκεανών και των βαθιών λιμνών το ερυθρό χρώμα απορροφάται στα πρώτα μέτρα από την επιφάνεια ακολουθούμενο από το πορτοκαλί και το κίτρινο και μόνο το μπλε φθάνει στα μεγάλα βάθη και σε μικρότερα βάθη το ιώδες και το πράσινο. Αυτή είναι η αιτία που τα βαθιά νερά έχουν μπλε χρώμα (Σχήμα 2.15).



Σχήμα 2.16. Σχηματική αναπαράσταση του συγκροτήματος των φωτοσυλλεκτικών χρωστικών στα φωτοσυστήματα των θυλακοειδών μεμβρανών.

Η πιο γνωστή χρωστική των χλωροπλαστών, η χλωροφύλλη, υφίσταται υπό διαφορετικούς τύπους με πιο πολυπληθή και κοινό σε όλους τους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς τον τύπο που ονομάζεται **χλωροφύλλη-α**. Οι άλλοι τύποι χλωροφύλλης (απλές παραλλαγές της χλωροφύλλης-α) είναι οι: -b, -c, -d. Μόνο η χλωροφύλλη-α μπορεί να συμμετάσχει ενεργά στις φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης με τις οποίες η φωτεινή ενέργεια μετατρέπεται σε χημική. Οι άλλοι τύποι χλωροφύλλης (σε όποιους οργανισμούς και σε όποια αναλογία τους διαθέτουν) μαζί και με άλλου τύπου χρωστικές (καρωτινοειδή, ξανθοφύλλες, κ.λπ.) ονομάζονται **επικουρικές χρωστικές** (accessory pigments) υποβοηθούν την χλωροφύλλη-α στην όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερη δέσμευση της φωτεινής ενέργειας (Σχήμα 2.16).

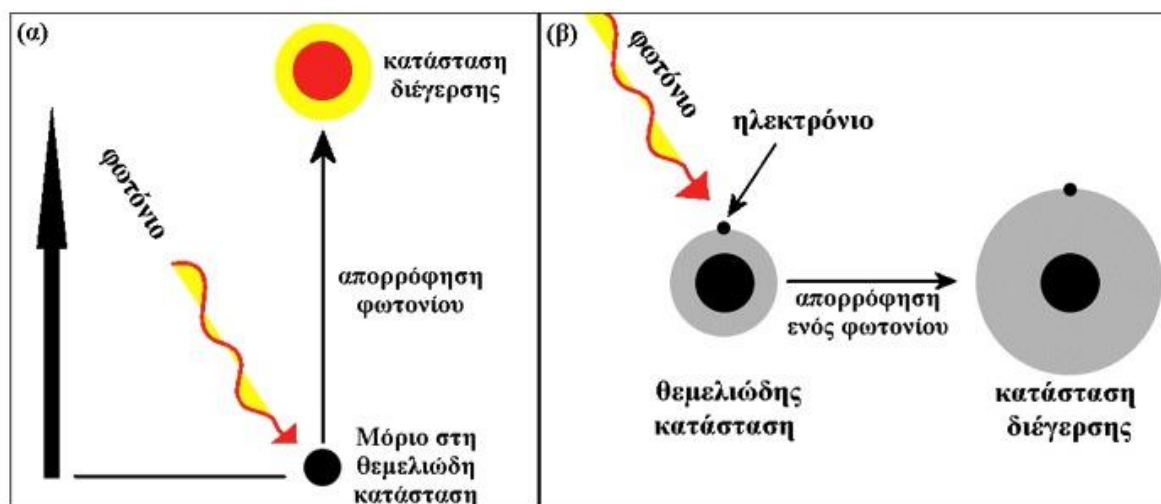


Σχήμα 2.17. Η απορρόφηση στα διάφορα μήκη κύματος του ορατού φάσματος των φωτοδιεγερόμενων χρωστικών (χλωροφύλλες και επικουρικές) που υπάρχουν στις φωτοσυνθετικές δομές.

Κάθε χρωστική χαρακτηρίζεται από ένα **φάσμα απορρόφησης** του ορατού φωτός (Σχήμα 2.17). Όπως προαναφέρθηκε, η χλωροφύλλη-α απορροφά εντονότερα στην μπλε και στην κόκκινη (~450 και ~660 nm αντίστοιχα) περιοχή του φάσματος του ορατού και σε αυτά τα μήκη κύματος αποτυπώνονται οι κορυφές της καμπύλης απορρόφησης του φωτός αν εκχύλισμα χλωροφύλλης-α τοποθετηθεί σε φασματοφωτόμετρο. Το έργο της χλωροφύλλης-α στον χώρο του χλωροπλάστη όπου βρίσκεται, υποβοηθείται από την ύπαρξη και άλλων χρωστικών (χλωροφύλλες-b,-c,-d, καρωτινοειδή, ξανθοφύλλες κ.ά.) που γειτνιάζουν με αυτή και συγκροτούν συσσωματώματα χρωστικών (ποικίλης σύνθεσης ανάλογα με το είδος του



φύκους). Και υποβοηθείται επειδή κάθε χρωστική παρουσιάζει το δικό της ιδιαίτερο φάσμα απορρόφησης (Σχήμα 2.17) έτσι που τελικά να αξιοποιείται όλο το φάσμα του ορατού φωτός αναπληρώνοντας την ανικανότητα της χλωροφύλλης-α να απορροφήσει ικανοποιητικά στην περιοχή ~470-640 nm. Έτσι η συνδυασμένη δράση των επικουρικών χρωστικών αξιοποιεί διά της απορρόφησης των ενδιάμεσων στο μπλε και στο ερυθρό μηκών κύματος και τελικά μεταφέρουν την απορροφούμενη ενέργεια των φωτονίων στην χλωροφύλλη-α η οποία αποκτά πλέον την απαιτούμενη ενέργεια για να αρχίσει τις φωτεινές αντιδράσεις.



Σχήμα 2.18. Ο μηχανισμός της διέγερσης του μορίου της χλωροφύλλης λόγω της απορρόφησης της ενέργειας του φωτονίου (α) και τι πραγματικά σημαίνει διέγερση, δηλαδή η ανύψωση ενός ηλεκτρονίου σε ανώτερη ενεργειακή τροχιά (β).

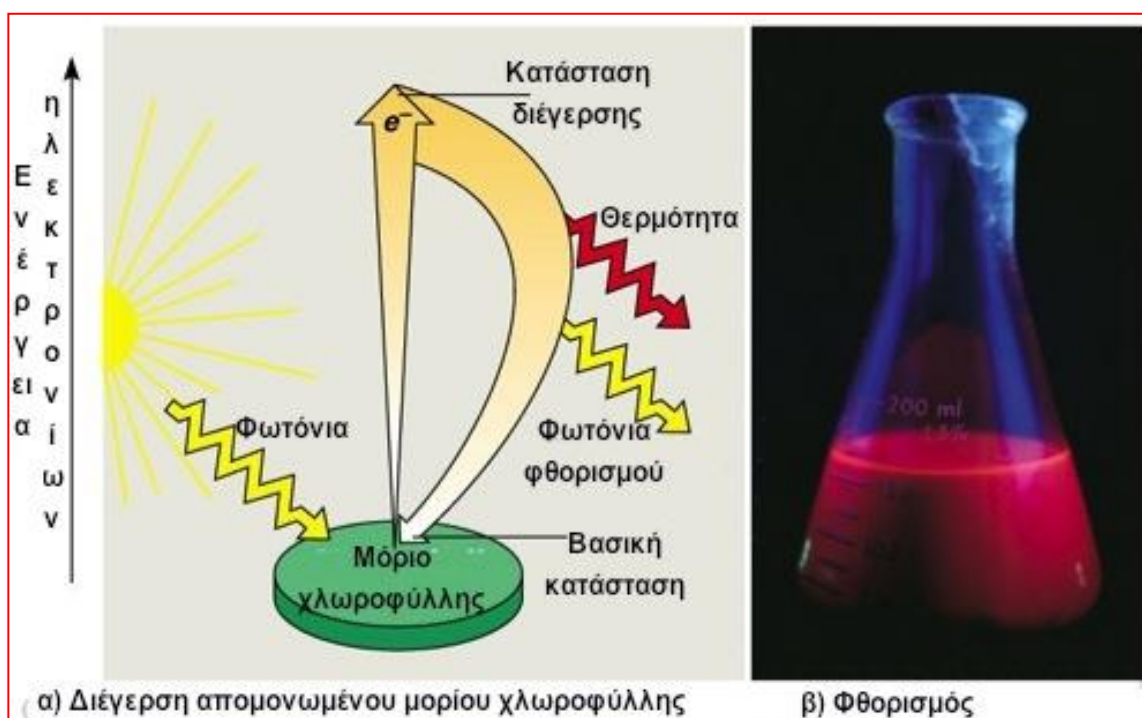
Όταν η χλωροφύλλη και οι άλλες χρωστικές απορροφούν την ενέργεια από τα προσπίπτοντα φωτόνια, το χρώμα που αντιστοιχεί στο μήκος κύματος των φωτονίων αυτών εξαφανίζεται από το φάσμα του φωτός που ανακλάται ή διέρχεται από την συμμετέχουσα χρωστική, αλλά η ενέργεια που μετέφερε το φωτόνιο φυσικά δεν εξαφανίζεται. Όταν το μόριο της χρωστικής απορροφήσει την ενέργεια του φωτονίου, ένα από τα **ηλεκτρόνια** του μορίου ανέρχεται σε ηλεκτρονιακή στιβάδα-τροχιά μεγαλύτερης δυναμικής ενέργειας (Σχήμα 2.18). Στην κανονική κατάσταση με το ηλεκτρόνιο στην κανονική του τροχιά, το μόριο της χρωστικής βρίσκεται στη **βασική του κατάσταση** (ground state). Όταν η απορρόφηση του φωτονίου «σπρώξει» το ηλεκτρόνιο σε ανώτερη ενεργειακώς τροχιά, τότε λέμε ότι το μόριο της χρωστικής βρίσκεται στη **διεγερμένη κατάσταση** (excited state).

Πρέπει να επισημανθεί ότι η μετάβαση από τη βασική στη διεγερμένη κατάσταση δεν αποτελεί μια συνεχή ενεργειακή διαδρομή με ενδιάμεσες διαβαθμίσεις αλλά μια κλιμάκωση με μόνο δύο ενεργειακές καταστάσεις βασική-κανονική και διεγερμένη-υψηλή. Με άλλα λόγια σαν τα σκαλοπάτια μιας σκάλας, κάτι που ανεβαίνει τη σκάλα θα βρίσκεται ή στο χαμηλότερο ή στο επόμενο υψηλότερο σκαλοπάτι, δεν υφίσταται ενδιάμεση τοποθέτηση. Είναι ακριβώς όπως με τις διαφορετικές σκάλες που έχουν διαφορετικό



βήμα (ύψος) μεταξύ των σκαλοπατιών τους, αυτό που κάνει να διαφέρουν οι χρωστικές μεταξύ τους. Η ενέργεια του φωτονίου που μπορούν να απορροφήσουν για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο τους να ανυψωθεί στη διεγερμένη κατάσταση διαφέρει από χρωστική σε χρωστική. Το φωτόνιο πρέπει να έχει ακριβώς την ενέργεια που αναλογεί στην ανύψωση του ηλεκτρονίου από τη βασική στη διεγερμένη κατάσταση. Αυτός είναι ο λόγος που διαφορετικές χρωστικές, η καθεμιά με διαφορετική κατανομή ηλεκτρονίων, παρουσιάζουν ξεχωριστά φάσματα απορρόφησης.

Το ηλεκτρόνιο στη διεγερμένη κατάσταση δεν μπορούν να παραμείνουν εκεί για πολύ. Όπως σε κάθε υψηλή ενεργειακή κατάσταση η φάση αυτή είναι ασταθής. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια θα “πέσουν” πίσω στη βασική τους κατάσταση-τροχιά (σε ένα δισεκατομμυριοστό του δευτερολέπτου) απελευθερώνοντας την περίσσεια ενέργειας ως θερμότητα (Σχήμα 2.19). Η μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε θερμότητα είναι που κάνει καυτή τη μεταλλική οροφή ενός αυτοκινήτου αφημένου στο φως μιας ηλιόλουστης ημέρας. Μερικές χρωστικές εκπέμπουν φως (και θερμότητα) αφού απορροφήσουν φωτόνια. Το κάθε διεγερμένο ηλεκτρόνιο τους πέφτοντας πίσω στη βασική του κατάσταση-τροχιά, από την υψηλότερης ενέργειας διεγερμένη κατάσταση που βρέθηκε, εκπέμπει ένα φωτόνιο υπό μορφή **φθορισμού** (fluorescence). Ο φθορισμός έχει μακρύτερο μήκος κύματος και συνεπώς λιγότερη ενέργεια από το μικρότερου μήκους κύματος (και περισσότερης ενέργειας) φωτόνιο που διήγειρε το ηλεκτρόνιο του μορίου της χρωστικής. Βάσει του 2<sup>ου</sup> νόμου της θερμοδυναμικής η διαφορά της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου και του εκπεμπόμενου φωτονίου (φθορισμός) διαχέεται στο περιβάλλον ως θερμότητα.



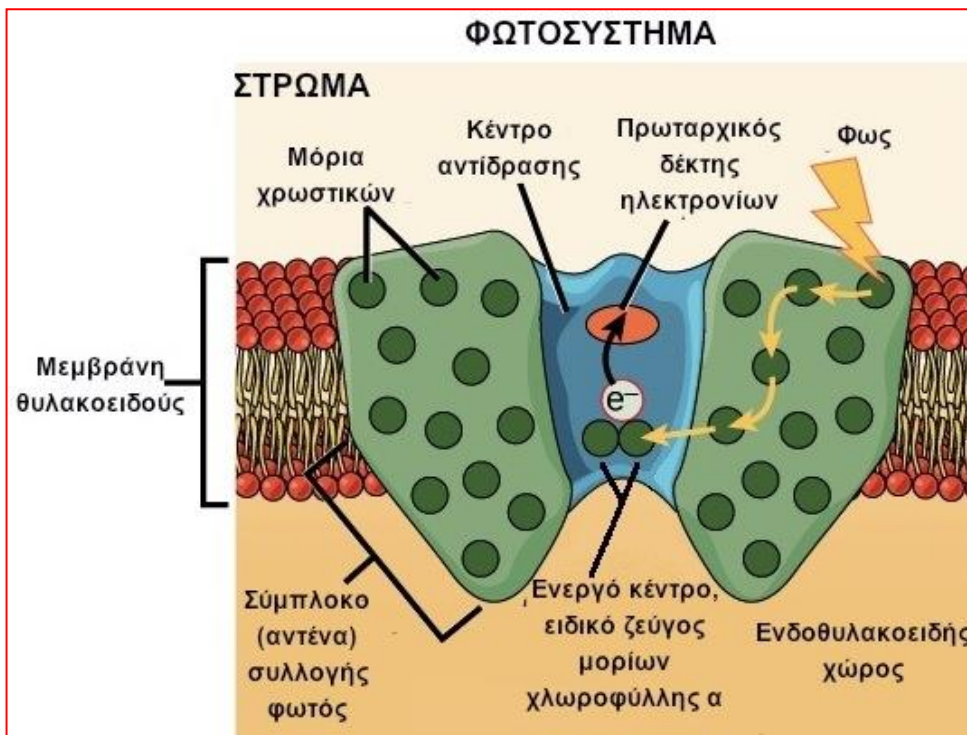
Σχήμα 2.19. Σχηματική αναπαράσταση της διέγερσης των ηλεκτρονίων της χλωροφύλλης από τα φωτόνια, η ανύψωσή τους σε ανώτερο ενεργειακό επίπεδο και η πτώση τους πίσω στη βασική κατάσταση εκπέμποντας φθορισμό και θερμότητα.

Εάν ένα διάλυμα χλωροφύλλης απομονωμένο από τους χλωροπλάστες φωτιστεί σε κάποια κατάλληλη πειραματική διάταξη, θα εκπέμψει φθορίζον φως στην κόκκινη περιοχή του φάσματος (Σχήμα 2.19) και επιπλέον θα απελευθερώσει και ένα ποσό θερμότητας. Στη φυσική της όμως κατάσταση (δηλαδή στη θυλακοειδή μεμβράνη του χλωροπλάστη), η χλωροφύλλη θα αντιδράσει διαφορετικά όταν φωτιστεί, καθώς ένα γειτονικό της μόριο που ονομάζεται **πρωτογενής δέκτης ηλεκτρονίων** θα παγιδεύσει ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας που «ξέφυγε» από το μόριο της χλωροφύλλης έχοντας απορροφήσει την ενέργεια ενός προσπίπτοντος φωτονίου. Πρόκειται στην ουσία για μια οξειδο-αναγωγική αντίδραση κατά την οποία η διεγερόμενη χλωροφύλλη φωτοοξειδώνεται (χάνει ηλεκτρόνια) απορροφώντας φωτεινή ενέργεια και ο δέκτης ηλεκτρονίων ανάγεται (κερδίζει ηλεκτρόνια). Στην προαναφερθείσα πειραματική κατάσταση με το απομονωμένο από τον χλωροπλάστη διάλυμα της φωτισθείσας χλωροφύλλης, δεν υπάρχει κάποιος δέκτης του διεγερμένου ηλεκτρονίου και αυτό «πέφτει» πίσω στη βασική του κατάσταση παράγοντας φθορισμό. Κάτι τέτοιο συμβαίνει και σε ελαττωματικά μεταλλαγμένα φυτικά φωτοσυνθετικά κύτταρα στα οποία έχει χαθεί η επαφή μεταξύ χλωροφύλλης και δέκτη ηλεκτρονίων. Ο ρόλος λοιπόν του πρωτογενούς δέκτη ηλεκτρονίων είναι να λειτουργήσει ως «φράγμα» που θα εμποδίσει το διεγερμένο ελευθερωμένο (από το μόριο της χλωροφύλλης) ηλεκτρόνιο να «βουτήξει» ξανά πίσω στη βασική του κατάσταση. Συνοπτικώς λοιπόν, η με την ενέργεια του φωτός μεταφορά ηλεκτρονίων από τη χλωροφύλλη στον πρωτογενή δέκτη ηλεκτρονίων, αποτελεί το πρώτο βήμα στη σειρά των φωτεινών αντιδράσεων. Ακολουθούν άλλα διαδοχικά βήματα αντιδράσεων με τα οποία δεσμεύεται η ενέργεια του παγιδευθέντος ηλεκτρονίου και χρησιμοποιείται για να συντεθούν τα ενεργειακώς φορτισμένα μόρια των ATP και NADPH.

### **Τα δύο φωτοσυστήματα της φωτεινής φάσης**

Οι χλωροφύλλες (a, b, c, γενικώς οποιουδήποτε τύπου και αν διαθέτει το εκάστοτε φωτοσυνθετικό είδος) μαζί με τις επικουρικές χρωστικές (καρωτινοειδή, ξανθοφύλλες, βιλιπρωτεΐνες, κ.λπ.) είναι συγκεντρωμένες σε πολλές θέσεις των θυλακοειδών μεμβρανών, σε συγκροτήματα (κβαντοσώματα) της τάξεως μερικών εκατοντάδων χρωστικών ανά συγκρότημα. Από τις πολλές χλωροφύλλες a που υπάρχουν σε κάθε συγκρότημα, μόνο μία από αυτές που βρίσκεται σε κεντρική θέση, στο επιλεγόμενο **κέντρο αντίδρασης**, είναι αυτή που θα ενεργοποιήσει τη φωτεινή αντίδραση αποδίδοντας ένα ενεργοποιημένο **ηλεκτρόνιο** της στον πρωτογενή δέκτη ηλεκτρονίων. Οι υπόλοιπες χλωροφύλλες a καθώς και οι άλλου τύπου χλωροφύλλες μαζί με τις επικουρικές χρωστικές που υπάρχουν στο συγκρότημα, δεν έχουν άλλο ρόλο παρά να υποβοηθούν με τη μεγάλη επιφάνεια σαν **κεραία** που σχηματίζουν, τη δέσμευση της ενέργειας όσο το δυνατόν περισσότερων φωτονίων, την ενέργεια των οποίων μεταβιβάζουν από μόριο σε μόριο μέχρι να φτάσει και να διεγείρει τη χλωροφύλλη a του ενεργού κέντρου.

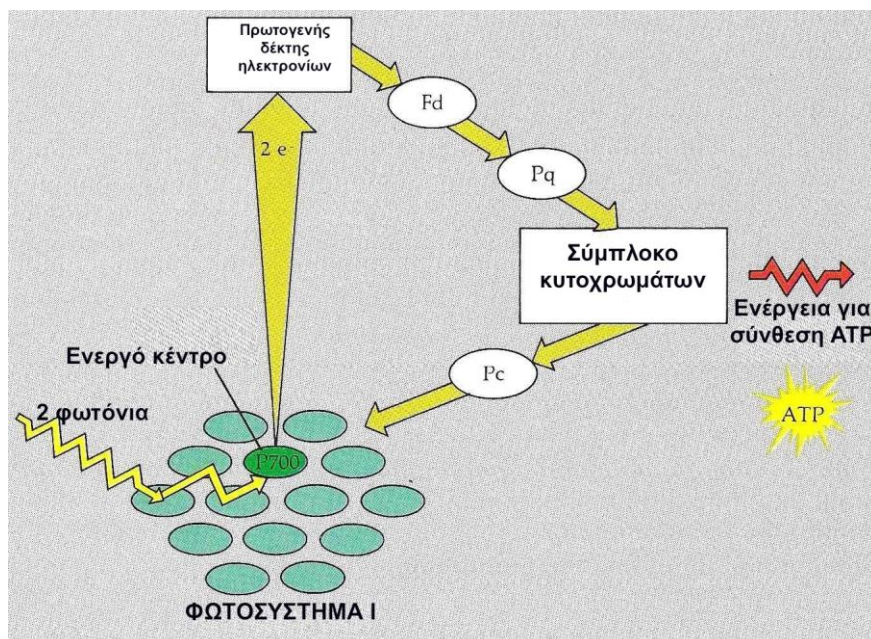
Όλα τα παραπάνω μοριακά μορφώματα (η κεραία, το ενεργό κέντρο με τη χλωροφύλλη *a* και ο πρωτογενής δέκτης ηλεκτρονίων) σχηματίζουν μια κυτταρική συσκευή ονομαζόμενη **φωτοσύστημα**. Τα φωτοσυστήματα είναι οι μονάδες συγκομιδής φωτός της θυλακοειδούς μεμβράνης του χλωροπλάστη (Σχήμα 2.20).



Σχήμα 2.20. Λεπτομέρεια του φωτοσυστήματος για να δειχθούν οι επιμέρους δομές του που συντελούν στη διέγερση της χλωροφύλλης-*a* του ενεργού κέντρου, η απελευθέρωση του ηλεκτρονίου και η παραλαβή του από έναν πρωταρχικό δέκτη.

Υπάρχουν δύο τύποι φωτοσυστημάτων στη θυλακοειδή μεμβράνη. Το **φωτοσύστημα I (PS I)** και το **φωτοσύστημα II (PS II)**, ονομαζόμενα έτσι σύμφωνα με τη σειρά που ανακαλύφθηκαν. Στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος I υπάρχει μια χλωροφύλλη *a* ονομαζόμενη **P700** η οποία απορροφά αποτελεσματικότερα φως με μήκος κύματος **700 nm** που αντιστοιχεί στο απώτατο ερυθρό μέρος του φάσματος. Στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II υπάρχει μια χλωροφύλλη *a* με μέγιστο απορρόφησης στα **680 nm** (επίσης στο ερυθρό μέρος του φάσματος), ονομαζόμενη ως εκ τούτου **P680**. Σε μοριακό επίπεδο οι δύο χλωροφύλλες *a*, P700 και P680 είναι ίδιες, όμως διαφέρουν στο φάσμα απορρόφησης των επειδή συνδέονται με διαφορετικές πρωτεΐνες η κάθε μία, κάτι που επηρεάζει την κατανομή των ηλεκτρονίων στο μόριό τους και τελικά ευθύνεται για την ελαφρά διαφορετική απορρόφηση του φωτός που παρουσιάζουν. Επίσης ίδιες είναι οι χλωροφύλλες *a* των ενεργών κέντρων των δύο φωτοσυστημάτων και με τις υπόλοιπες χλωροφύλλες *a* της κεραίας. Αυτό που κάνει τις χλωροφύλλες P680 και P700 τόσο ιδιαίτερες, είναι η ιδιαίτερη τοποθέτησή τους στη θυλακοειδή μεμβράνη όπου συνδεδεμένες με ειδικές πρωτεΐνες βρίσκονται σε άμεση γειτνίαση με τον πρωτογενή δέκτη ηλεκτρονίων. Όπως σε όλες τις οργανωμένες λειτουργίες

της ζωής, έτσι και η φωτοσύνθεση βασίζεται σε θαυμαστά οργανωμένες δομές.



Σχήμα 2.21.

Σχηματική αναπαράσταση της κυκλικής ροής ηλεκτρονίων η οποία συμβαίνει μόνο με τη συμμετοχή του φωτοσυστήματος I και παράγει μόνο ATP.

Fd=φερεδοξίνη,  
Pq=πλαστοκινόνη  
Pc=πλαστοκυανίνη

### Κυκλική ροή ηλεκτρονίων

Κατά τις φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης υπάρχουν δύο «δρόμοι» για τη δημιουργούμενη ροή των διεγερμένων ηλεκτρονίων, η κυκλική ροή και η μη κυκλική ροή. Η **κυκλική ροή των ηλεκτρονίων** (Σχήμα 2.21) είναι ο απλούστερος δρόμος, γίνεται αποκλειστικώς στο φωτοσύστημα I και δημιουργεί μόνο ATP χωρίς να παράγει NADPH, ούτε να εκλύει  $O_2$ . Ονομάζεται κυκλική επειδή τα ηλεκτρόνια που «εκτινάσσονται» (ένα κάθε φορά για κάθε ένα προσπίπτον φωτόνιο) από τη χλωροφύλλη a προς τον πρωτογενή δέκτη ηλεκτρονίων, τελικώς ξαναγυρίζουν στην αρχική τους θέση (στη χλωροφύλλη a του ενεργού κέντρου). Στην πραγματικότητα η κυκλική ροή στο φωτοσύστημα I αφορά ζεύγος ηλεκτρονίων κάθε φορά (δηλαδή δύο φωτόνια για δύο διεγερμένα ηλεκτρόνια). Στην πορεία τους μέσω σειράς οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε μόρια που βρίσκονται στη θυλακοειδή μεμβράνη και που αποτελούν μια **αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων** παρόμοια με αυτή που λειτουργεί στις μιτοχονδριακές μεμβράνες, τα ηλεκτρόνια χάνουν βαθμιαία τη δυναμική τους ενέργεια και επιστρέφουν τελικά στη βασική τους κατάσταση (κανονική τους ηλεκτρονιακή στοιβάδα) πίσω στη χλωροφύλλη a του φωτοσυστήματος I. Η πρόσπτωση δύο νέων φωτονίων στη συνέχεια θα δημιουργήσει ένα νέο κύκλο κυκλικής ροής ηλεκτρονίων, κ.ο.κ.

Καθώς τα ηλεκτρόνια ρέουν στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων με κατεύθυνση προς την αρχική τους θέση στο P700 αποδίδουν ενέργεια η οποία χρησιμοποιείται από τη θυλακοειδή μεμβράνη για μια ενδεργονική (απορροφούσα ενέργεια) αντίδραση φωσφορυλίωσης του ADP σε ATP. Αυτή η διαδικασία «ζευγαρώματος» εξεργονικής και ενδεργονικής αντίδρασης ονομάζεται **χημειώσμωση** και συμβαίνει με παρόμοιο τρόπο και στα μιτοχόνδρια. Η ουσία και η αποτελεσματικότητα της χημειώσμωσης



έγκειται στο ό,τι ορισμένα μόρια μεταφορείς ηλεκτρονίων της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων, μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια μόνο με τη συνοδεία και ιόντων υδρογόνου (πρωτόνια  $H^+$ ) τα οποία «μάζεψαν» από τη μία πλευρά της θυλακοειδούς μεμβράνης και τα εναπόθεσαν στην άλλη της πλευρά κατά τη διάρκεια μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο επόμενο μόριο της αλυσίδας μεταφοράς. Έτσι η ροή των ηλεκτρονίων καταλήγει στο να αποθηκεύεται ενέργεια υπό τη μορφή δημιουργίας διαφοράς συγκέντρωσης πρωτονίων μεταξύ των δύο πλευρών της θυλακοειδούς μεμβράνης. Αυτή η κατάσταση (τυπική των ωσμωτικών φαινομένων) δημιουργεί μια τάση (πίεση) για εξίσωση (μετακίνηση) του αριθμού των ιόντων υδρογόνου μεταξύ των δύο πλευρών (από την πολυπληθέστερη μεριά προς την ολιγάριθμη). Τα πρωτόνια διερχόμενα από ειδικό μόριο ένζυμο σφηνωμένο στη θυλακοειδή μεμβράνη την **ATP συνθετάση** αποδίδουν την κινητική τους ενέργεια για να χρησιμοποιηθεί από το ένζυμο στην παραγωγή ATP. Με την ίδια διαδικασία παράγεται ATP και στα μιτοχόνδρια (οξειδωτική φωσφορυλίωση) μόνο που στην περίπτωση των χλωροπλαστών η διαδικασία ονομάζεται **φωτοφωσφορυλίωση** εξαιτίας της πρωταρχικής αιτίας της που είναι η ενέργεια που προέρχεται από το φως (ενώ στα μιτοχόνδρια από σάκχαρα). Ειδικά μάλιστα η παραγωγή του ATP (το μόνο που παράγεται) κατά την κυκλική ροή ηλεκτρονίων ονομάζεται **κυκλική φωτοφωσφορυλίωση**.

### Μη κυκλική ροή ηλεκτρονίων

Ενώ στην κυκλική ροή ηλεκτρονίων συμμετέχει μόνο το φωτοσύστημα I με την P700 χλωροφύλλη-a, στη **μη κυκλική ροή ηλεκτρονίων** (Σχήμα 2.22) συμμετέχουν και τα δύο φωτοσυστήματα (I και II) σε μια σειρά αντιδράσεων κατά την οποία τα ηλεκτρόνια διοχετεύονται συνεχώς από το νερό στο **NADP<sup>+</sup>** (και ενδιάμεσα παράγεται κατά πως εξεξηγήθηκε ATP). Όπως και στην κυκλική ροή ηλεκτρονίων, δύο φωτόνια διεγείρουν δύο ηλεκτρόνια της P700 χλωροφύλλης-a του ενεργού κέντρου του φωτοσυστήματος I μόνο που τώρα τα διεγερμένα ηλεκτρόνια δεν ξαναπίπτουν πίσω στη χλωροφύλλη αλλά αποθηκεύονται ως ηλεκτρόνια διαθέσιμα για ενεργειακές χρήσεις στο μόριο του **NADPH**. Το NADPH θα χρησιμοποιηθεί στον κύκλο του Κάλβιν (σκοτεινή ή φωτοανεξάρτητη αντίδραση) για την αναγωγή το  $CO_2$  σε σάκχαρα.

Η οξειδωθείσα (έχασε ηλεκτρόνια) χλωροφύλλη του P700 γινόμενη πλέον δραστικός οξειδωτικός παράγοντας “επιζητεί” να αναπληρώσει τα ηλεκτρόνια που της “ξέφυγαν”. Εδώ είναι που το φωτοσύστημα II έρχεται να συνδράμει προμηθεύοντας τα ηλεκτρόνια που έχασε η χλωροφύλλη του φωτοσυστήματος I και κατέληξαν στο **NADP<sup>+</sup>** μετατρέποντάς το σε NADPH (συμμετέχοντας στον ομοιοπολικό δεσμό που δημιουργεί η πρόσληψη ενός  $H^+$ ).

Όταν δύο φωτόνια απορροφώνται από τα μόρια των χρωστικών της κεραίας του φωτοσυστήματος II, η ενέργειά τους τελικά φθάνει στο ενεργό του κέντρο στη χλωροφύλλη a P680. Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων εκτοξεύεται από την P680 και παγιδεύεται από τον πρωτογενή δέκτη ηλεκτρονίων του φωτοσυστήματος II. Κατόπιν ο πρωτογενής δέκτης μεταβιβάζει τα



ηλεκτρόνια σε μια αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω για την κυκλική ροή ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια «κατρακυλώντας» ενεργειακώς στα «σκαλοπάτια» της αλυσίδας, χάνουν δυναμική ενέργεια μέχρι που φθάνουν στο ενεργειακό κέντρο P700 και γεμίζουν τις κενές θέσεις που είχαν αφήσει τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιήθηκαν για να αναχθεί το NADP<sup>+</sup> από το φωτοσύστημα I. Εν τω μεταξύ κατά την πορεία των ηλεκτρονίων από το φωτοσύστημα II στο φωτοσύστημα I, η αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων «αντλεί» H<sup>+</sup> κατά μήκος της θυλακοειδούς μεμβράνης. Η δημιουργούμενη τάση μετακίνησης των πρωτονίων βάσει της χημειώσμωσης (περιγράφηκε στην κυκλική ροή ηλεκτρονίων) δημιουργεί ATP και στην περίπτωση της μη κυκλικής ροής ηλεκτρονίων η όλη διαδικασία ονομάζεται **μη κυκλική φωσφορυλίωση**. Από τα μέχρι τώρα παραπάνω περιγραφέντα η μη κυκλική ροή ηλεκτρονίων παρήγαγε τα εξής αποτελέσματα:

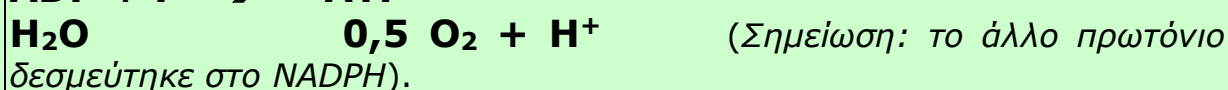
α) δημιούργησε ATP

β) δημιούργησε NADPH

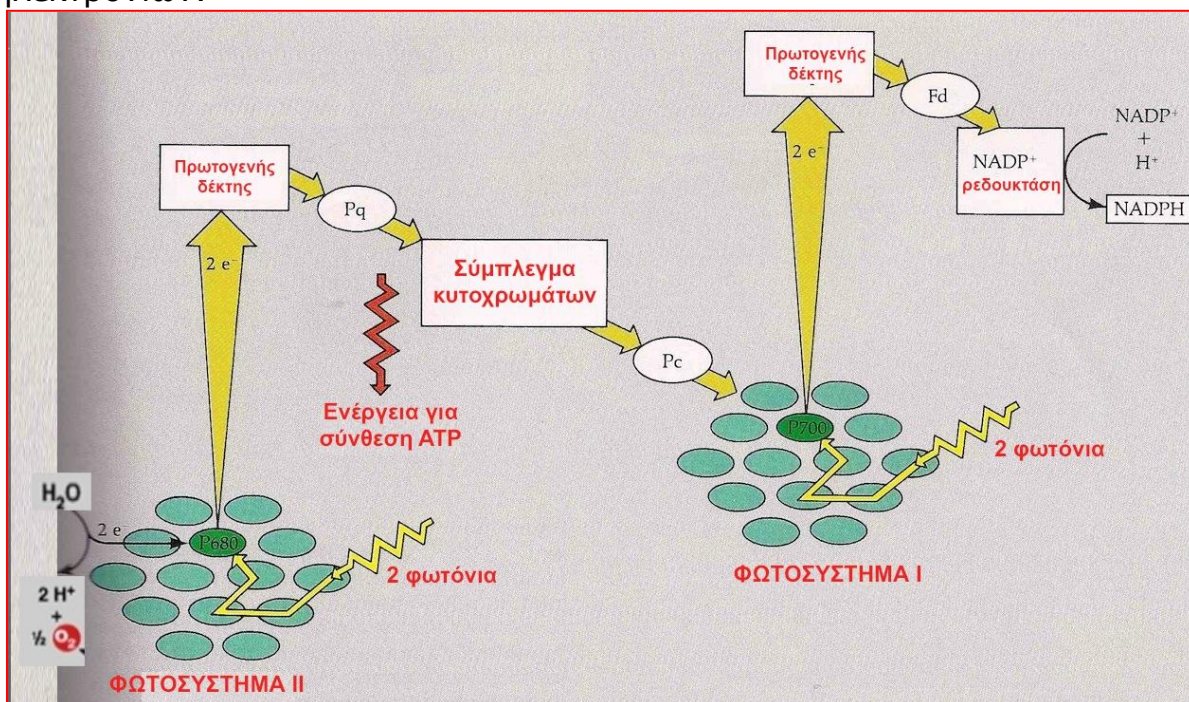
γ) αποκατέστησε τα ηλεκτρόνια στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος I. Ομως έχει απομείνει και μια εκκρεμότητα. Η P680 χλωροφύλλη στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II απέμεινε με δύο κενές θέσεις ηλεκτρονίων οι οποίες αναζητούν πλήρωση. Και θα πληρωθούν με ηλεκτρόνια από τη διάσπαση του μορίου του νερού (H<sub>2</sub>O). Το νερό είναι από τα πιο δύσκολα μόρια για να οξειδωθεί. Ομως η οξειδωθείσα P680 παρουσιάζει τέτοια μεγάλη έλξη για ηλεκτρόνια που μπορεί να τα αποκτήσει ακόμα και από το νερό. Η αφαίρεση ηλεκτρονίων του διαχωρίζει το μόριο του νερού σε δύο ιόντα υδρογόνου (H<sup>+</sup>) και ένα άτομο οξυγόνου (O) το οποίο αμέσως ενώνεται με ένα άλλο άτομο οξυγόνου και σχηματίζουν αέριο οξυγόνο (O<sub>2</sub>). Τα παραπάνω αποτελούν τη διαδικασία **διάσπασης του νερού** που συμβαίνει κατά το **οξυγονοπαραγωγικό στάδιο** της φωτοσύνθεσης που απελευθερώνει οξυγόνο.

Το καθαρό αποτέλεσμα της μη κυκλικής ροής ηλεκτρονίων είναι η μετατόπιση των ηλεκτρονίων από το μόριο του νερού στο οποίο βρίσκονται σε κατάσταση χαμηλής δυναμικής ενέργειας, στο μόριο του NADPH όπου «αποθηκεύονται» σε υψηλό επίπεδο δυναμικής ενέργειας (Σχήμα 2.23). Για κάθε ζεύγος ηλεκτρονίων που μεταφέρεται με τις φωτεινές αντιδράσεις πρέπει να απορροφηθούν 4 φωτόνια, δύο από το κάθε φωτοσύστημα. Τα δύο φωτοσυστήματα συνδέονται εν σειρά. Η ηλεκτρονιακή ροή ακολουθεί την πορεία από το νερό στο P680, κατόπιν με τη διέγερση από 2 φωτόνια στην «κορυφή» της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων, κατόπιν «κυλά» στο P700 όπου τα ηλεκτρόνια δέχονται μια δεύτερη ώθηση από την απορρόφηση ακόμα 2 φωτονίων και τελικά καταλήγουν στο NADP<sup>+</sup>.

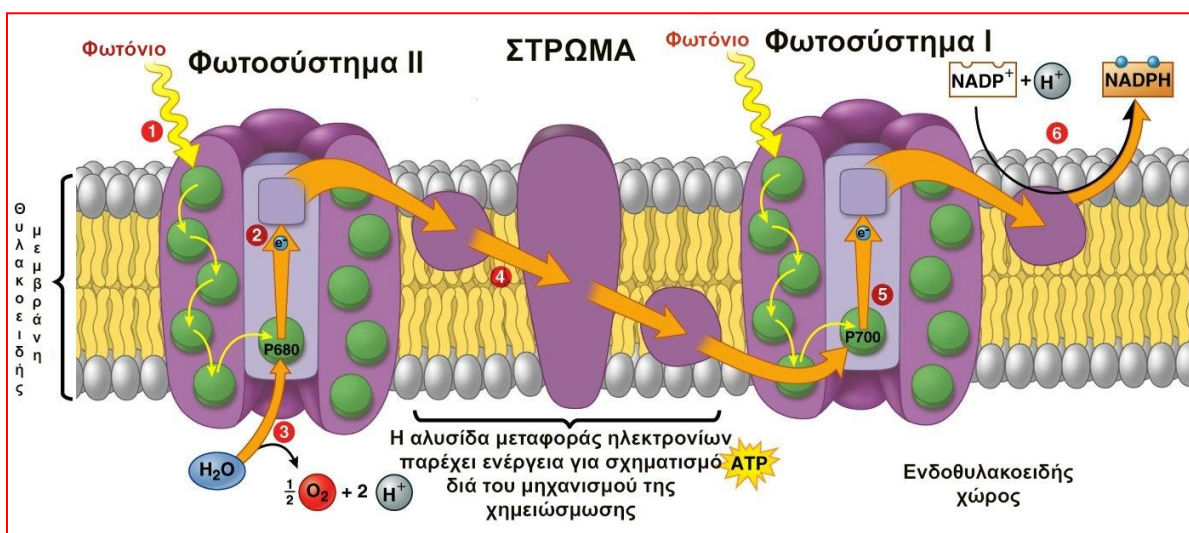
Συνοπτικώς και με απλοποιημένες αντιδράσεις:



Η κυκλική ροή ηλεκτρονίων παρατηρείται μεν σε πειραματικά συστήματα μελέτης της φωτοσύνθεσης, όμως στην φυσική ζωή των φυκών και των φυτών η σημασία της είναι ασαφής. Εάν και όποτε συμβαίνει ίσως να συμβάλει στη συμπληρωματική παροχή ATP στο κύτταρο όταν δεν υπάρχει ανάγκη για πρόσθετη ποσότητα NADPH. Γενικά η κυρίαρχη μορφή της φωτεινής αντίδρασης στη φύση είναι αυτή της μη κυκλικής ροής ηλεκτρονίων.



Σχήμα 2.22. Η μη κυκλική ροή ηλεκτρονίων που αποτελεί την ολοκληρωμένη ενεργειακώς αντίδραση της φωτεινής φάσης στη φωτοσύνθεση παραγωγής NADPH.



Σχήμα 2.23. Σχηματική λεπτομερής αναπαράσταση των δομών που συμμετέχουν στη μη κυκλική ροή ηλεκτρονίων της φωτεινής φάσης.

## **Σύγκριση της χημειώσωσης στους χλωροπλάστες και στα μιτοχόνδρια**

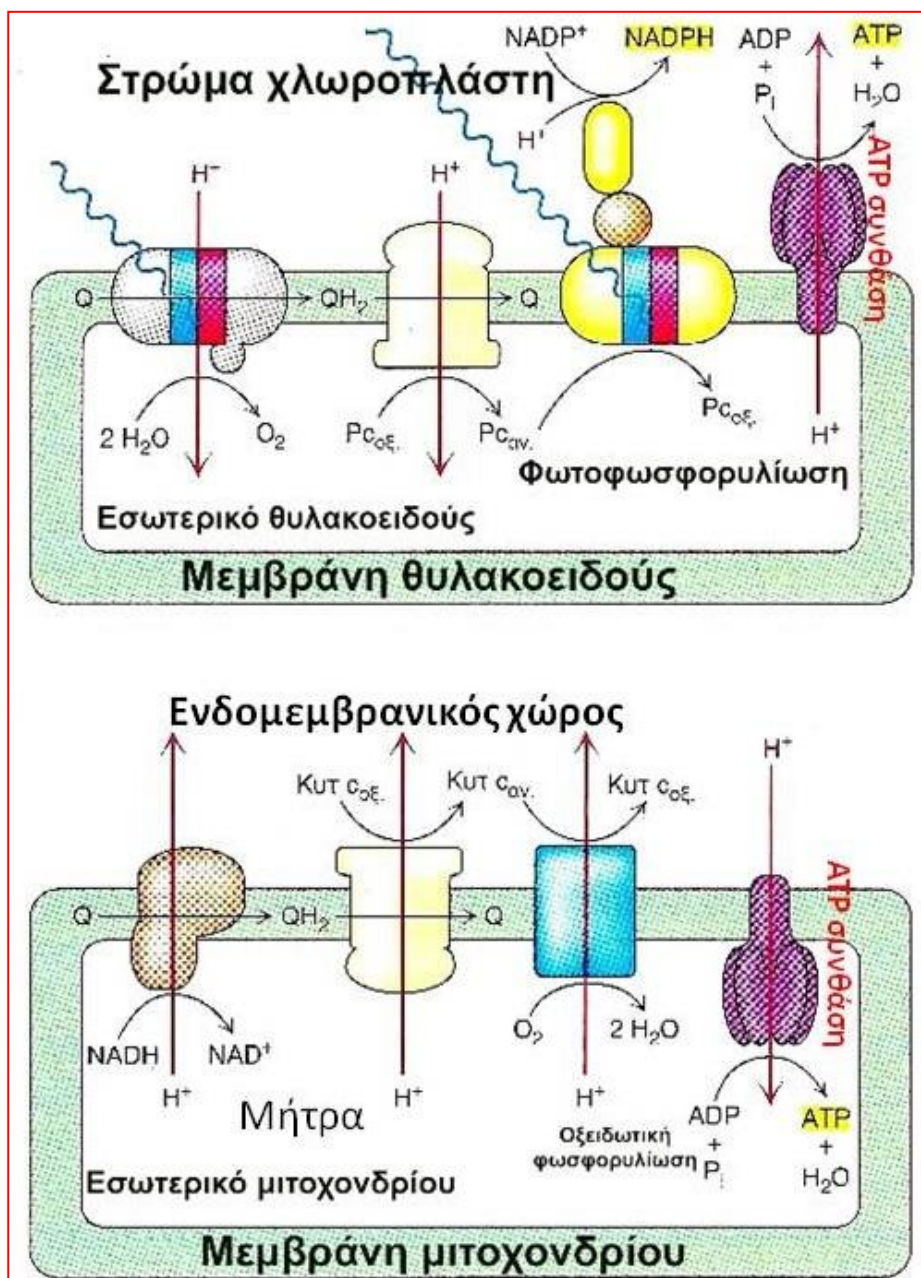
Οι χλωροπλάστες και τα μιτοχόνδρια παράγουν ATP με την ίδια διαδικασία, αυτή της **χημειώσωσης**. Μια αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων ενσωματωμένη σε μεμβράνη, μετατοπίζει πρωτόνια κατά μήκος της μεμβράνης από τη μια πλευρά της προς την άλλη (από το στρώμα στον ενδομεμβρανικό χώρο), καθώς τα ηλεκτρόνια περνούν διαδοχικά από σειρά ολοένα και πιο ηλεκτραρνητικών μορίων-μεταφορέων τους. Αυτή η «άντληση» των πρωτονίων διεκπεραιώνεται επειδή οι μεταφορείς των ηλεκτρονίων κατέχουν ειδικές και ασύμμετρες θέσεις στη μεμβράνη (Σχήμα 2.23) έτσι που κάποιος από αυτούς (πλαστοκινόννη) απλώς μεταφέρει το πρωτόνιο που παρέλαβε (από το στρώμα) στον επόμενο (κυτοχρωματικό σύμπλοκο) ο οποίος το απελευθερώνει στον ενδομεμβρανικό χώρο. Ενσωματωμένο στην ίδια μεμβράνη υπάρχει ένα σύμπλοκο ενζύμου, η ATP συνθετάση, η οποία χρησιμοποιεί την διάχυση των πρωτονίων υδρογόνου από την πλευρά της υψηλής τους συγκέντρωσης προς την πλευρά της χαμηλής για να ενεργοποιήσει τη διαδικασία της φωσφορυλίωσης του ADP.

Μερικοί από τους μεταφορείς ηλεκτρονίων όπως η κινόννη και τα κυτοχρώματα, καθώς και το σύμπλοκο της ATP συνθετάσης είναι παρόμοια στους χλωροπλάστες και στα μιτοχόνδρια. Ομως υπάρχουν ουσιώδεις διαφορές μεταξύ της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης των μιτοχονδρίων και της **φωτοφωσφορυλίωσης** των χλωροπλάστων. Στα μιτοχόνδρια τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων έχουν αφαιρεθεί από τα μόρια της τροφής, ενώ στους χλωροπλάστες από το νερό. Δηλαδή και στην κατάληξη, τα μιτοχόνδρια μεταφέρουν χημική ενέργεια από τα οργανικά μόρια (της τροφής) στο ATP ενώ οι χλωροπλάστες μετατρέπουν την φωτεινή ενέργεια στη χημική ενέργεια του ATP.

**Προσοχή.** Όπως όλοι οι ευκαρυωτικοί οργανισμοί έτσι και τα φύκη (και τα φυτά φυσικά) έχουν στα κύτταρά τους μιτοχόνδρια και επιτελούν την οξειδωτική φωσφορυλίωση λαμβάνοντας ενέργεια από οργανικά μόρια. Ομως μόνο οι φωτοσυνθέτες (φύκη, φυτά) έχουν (και) χλωροπλάστες που παράγουν τα οργανικά τους μόρια (σάκχαρα) που θα αποτελέσουν την «τροφή» τους στα μιτοχόνδριά τους.

Από τα σάκχαρα που παρήγαγαν οι χλωροπλάστες τους, ένα μέρος (το μεγαλύτερο) θα χρησιμοποιηθεί στα μιτοχόνδρια για να παραχθεί η αναγκαία ενέργεια για το μεταβολισμό τους και ό,τι περισσέψει θα χρησιμοποιηθεί για νέο ιστό (και καρπούς). Τα φύκη υπερέχουν των φυτών από την άποψη της χρησιμοποίησης της ενέργειας, επειδή αφενός δεν χρειάζονται στήριξη και αφετέρου δεν έχουν ανάγκη μεταφοράς του νερού από τις ρίζες στα φύλλα, διαδικασίες που ξοδεύουν πολλή από την ενέργεια των σακχάρων. Επιπλέον τα φύκη δεν δημιουργούν ξυλώδεις ιστούς (μη πρωτεϊνούχους και μη φαγώσιμους) αλλά μάλλον όλος τους ο θαλλός μπορεί να θεωρηθεί ως ένα «φαγώσιμο» στοιχείο.





Σχήμα 2.24. Διαφορές στο μηχανισμό της χημειώσωσης μεταξύ χλωροπλάστη και μιτοχονδρίου. Στον μεν χλωροπλάστη τα πρωτόνια συσσωρεύονται στον ενδοθυλακοειδή χώρο στο δε μιτοχόνδριο στον ενδομεμβρανικό χώρο. Κατόπιν και στα δύο οργανίδια ο μηχανισμός δημιουργίας ATP είναι ίδιος, καθώς τα πρωτόνια περνούν διά της ATP-συνθάσης στο στρώμα του χλωροπλάστη ή στη μήτρα του μιτοχονδρίου.

Αν και οι χλωροπλάστες με τα μιτοχόνδρια διαφέρουν στη χωρική οργάνωση των μεμβρανών τους στο εσωτερικό τους, η βασική λειτουργία της χημειώσωσης είναι παρόμοια (Σχήμα 2.24). Η εσωτερική μεμβράνη των μιτοχονδρίων αντλεί πρωτόνια από τη μήτρα προς τον ενδομεμβρανικό χώρο για να σχηματίσει απόθεμα υψηλής συγκέντρωσής των που θα χρησιμοποιηθεί για να ενεργοποιήσει την ATP συνθετάση. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει στους χλωροπλάστες από το στρώμα προς τον εσωτερικό χώρο της θυλακοειδούς μεμβράνης. Και στα δύο οργανίδια (μιτοχόνδριο και χλωροπλάστες) το καταλυτικό κέντρο της ATP συνθετάσης που πραγματοποιεί τη φωσφορυλίωση του ADP βρίσκεται προς το μέρος της μεμβράνης που εφάπτεται στο στρώμα ή στη μήτρα (η ATP συνθετάση είναι ένα μεγάλο μακρύ μακρομοριακό ενζυμικό σύμπλοκο που διασχίζει όλη τη μεμβράνη). Παρομοίως με την ATP συνθετάση και το μακρομοριακό ενζυμικό σύμπλοκο **NADP αναγωγάση** (ανάγει το  $\text{NADP}^+$  σε  $\text{NADPH}$ ), έχει



το καταλυτικό του κέντρο προς τη μεριά του στρώματος επειδή εκεί θα συσσωρευτούν τα παραγόμενα NADPH και ATP που θα χρησιμοποιηθούν στον κύκλο του Κάλβιν (διεξάγεται αποκλειστικώς στο στρώμα). Μεταξύ όμως μιτοχονδρίων και χλωροπλαστών υφίσταται και μια διαφορά στη διαμόρφωση των μεμβρανών τους που τα κάνει να επιτελούν μεν παρόμοια χημειώσμως όμως με διαφορετική χωρική διάταξη. Δηλαδή ενώ και τα μιτοχόνδρια και οι χλωροπλάστες διαθέτουν αναδιπλωμένες μεμβράνες στο εσωτερικό τους, στο μεν μιτοχόνδριο είναι η διπλή μεμβράνη του ίδιου του μιτοχονδρίου που δημιουργεί τις αναδιπλώσεις της στο εσωτερικό του οργανιδίου με το εσώτερο “φύλλο” της, ενώ στους χλωροπλάστες οι αναδιπλώσεις της θυλακοειδούς μεμβράνης βρίσκονται στο εσωτερικό του οργανιδίου το οποίο καλύπτεται από ξεχωριστή διπλή χλωροπλαστική μεμβράνη. Δηλαδή στο χλωροπλάστη δημιουργούνται από τις μεμβράνες 3 ξεχωριστοί χώροι (στρώμα, ενδομεμβρανικός χώρος θυλακοειδούς μεμβράνης και διαμεμβρανικός χώρος χλωροπλαστικών μεμβρανών), ενώ στο μιτοχόνδριο 2 χώροι (μήτρα και ενδομεμβρανικός χώρος μιτοχονδριακής μεμβράνης).

Έτσι η μήτρα του μιτοχονδρίου αποτελεί για το μιτοχόνδριο (και για τη χημειώσμως) ό,τι για το χλωροπλάστη αποτελεί ο ενδομεμβρανικός χώρος του θυλακοειδούς και ό,τι αποτελεί για το χλωροπλάστη το στρώμα, αποτελεί για το μιτοχόνδριο τον ενδομεμβρανικό χώρο.

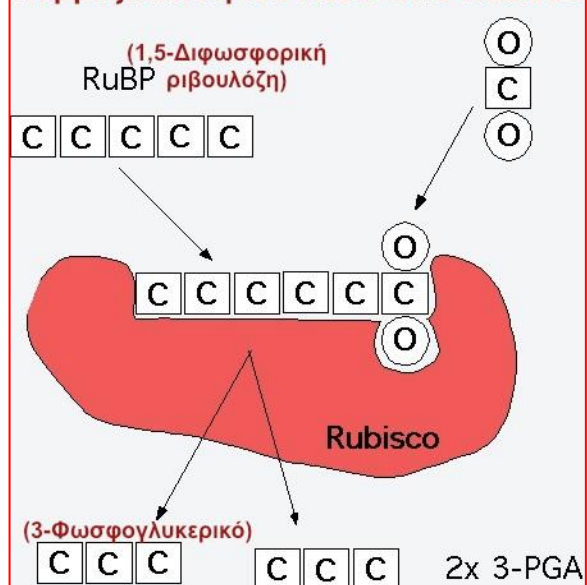
### **Παραγωγή σακχάρων στον κύκλο του Κάλβιν (“σκοτεινή φάση”)**

Το ATP και το NADPH που δημιουργήθηκαν κατά τις φωτεινές αντιδράσεις (φωτεινή φάση) στα θυλακοειδή, χρησιμοποιούνται στη σειρά αντιδράσεων που συμβαίνουν στο στρώμα και οι οποίες συνολικά είναι γνωστές ως ο «**κύκλος του Κάλβιν**» κατά τις οποίες τελική κατάληξη είναι η αναγωγή του CO<sub>2</sub> σε **σάκχαρο**. Ο κύκλος του Κάλβιν (Σχήμα 2.26) από μια άλλη σκοπιά ιδωμένος, αποτελεί κύκλο ενώσεων του άνθρακα οι οποίες διαδέχονται η μία την άλλη και τελικά η αρχική ένωση αναγεννάται αφού εν τω μεταξύ στη σειρά αντιδράσεων εισχώρησε και το μόριο του CO<sub>2</sub> έτσι ώστε να παραχθεί και μια επιπλέον χημική ένωση του άνθρακα, αυτή του σακχάρου, η οποία θα εξαχθεί στο κυτταρόπλασμα ως το καθαρό προϊόν του κύκλου. Δηλαδή καινούργιος άνθρακας υπό τη μορφή του CO<sub>2</sub> εισέρχεται στον κύκλο του Κάλβιν και εξέρχεται από αυτόν ως σάκχαρο. Ο κύκλος του Κάλβιν για να λειτουργήσει χρειάζεται βεβαίως ενέργεια και αυτή την προμηθεύεται από το ATP (το οποίο ξοδεύεται και αναγεννάται στις φωτεινές αντιδράσεις). Χρειάζεται επίσης και αναγωγική δύναμη για να προσθέσει ηλεκτρόνια και πρωτόνια σε κάποια μόρια που θα μετατραπούν σε σάκχαρο και αυτή την αναγωγική δύναμη την προμηθεύει το NADPH (το οποίο και αυτό ξοδεύεται και αναγεννάται στις φωτεινές αντιδράσεις).

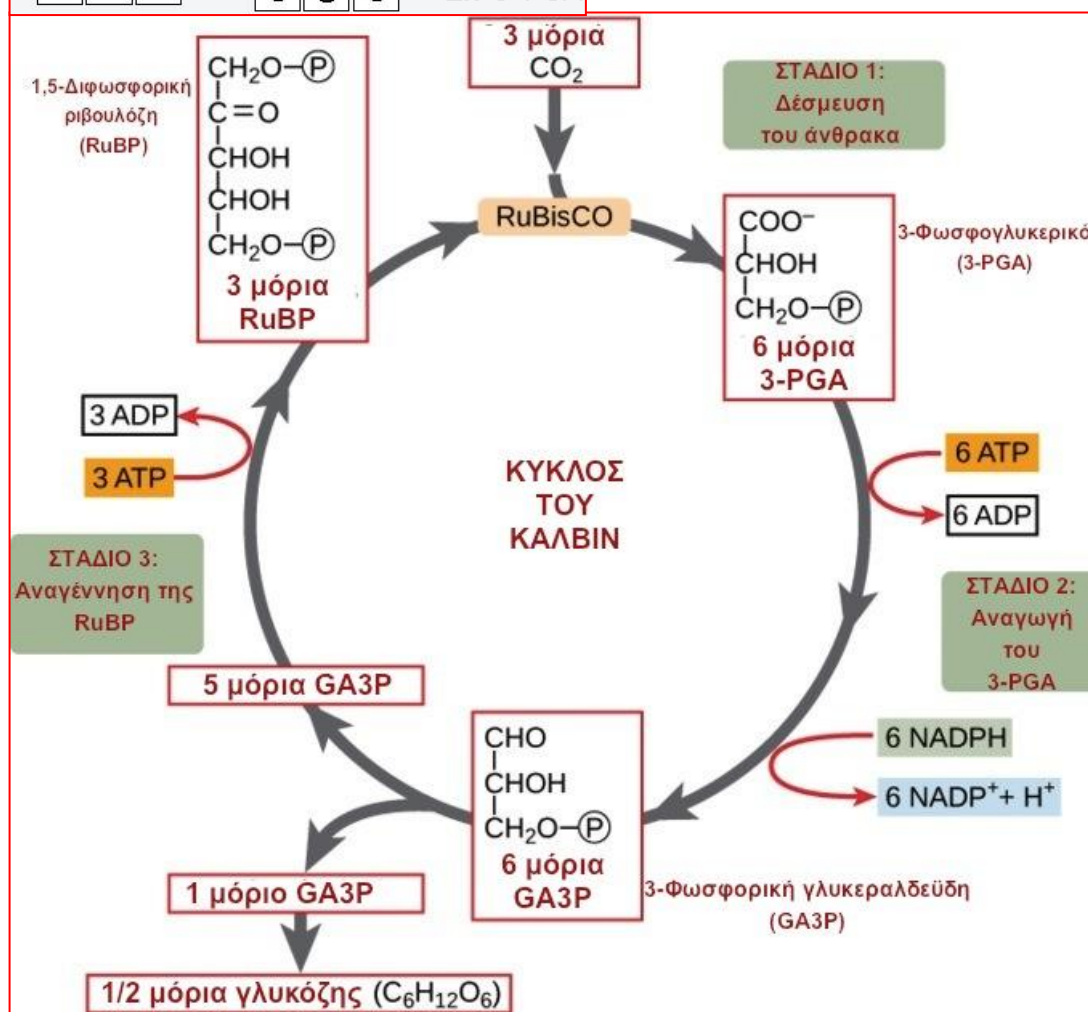
Ο υδατάνθρακας-σάκχαρο που παρήχθη στον κύκλο του Κάλβιν δεν είναι ακριβώς η γλυκόζη (όπως απλοϊκώς αναφέρεται συχνά) αλλά ένα μόριο πρόδρομο της γλυκόζης, που θα εξαχθεί από το χλωροπλάστη στο κυτταρόπλασμα και εκεί θα μετατραπεί σε γλυκόζη. Το μόριο αυτό είναι το σάκχαρο με τρία άτομα άνθρακα, γνωστό ως **3-φωσφορική γλυκεραλδεΐδη** ή πιο απλά φωσφορική γλυκεραλδεΐδη. Για κάθε μόριο

φωσφορικής γλυκεραλδεΐδης που παράγεται, ο κύκλος του Κάλβιν πρέπει να "τρέξει" ("γυρίσει" ή επαναληφθεί) 3 φορές ενσωματώνοντας 3 μόρια  $\text{CO}_2$  (επειδή το ανόργανο  $\text{CO}_2$  δεσμεύεται σε οργανικό μόριο χρησιμοποιείται ο όρος "ενσωμάτωση").

### Καρβοξυλίωση του RuBP από Rubisco



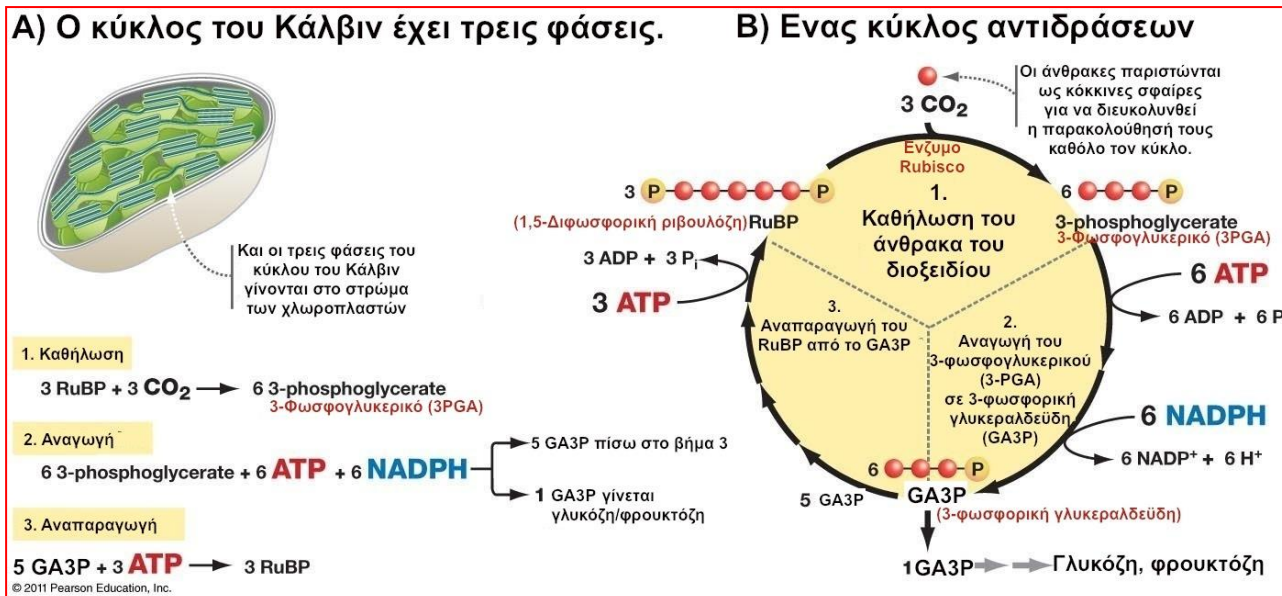
Σχήμα 2.25. Σχηματική απεικόνιση της καταλυόμενης από το ένζυμο rubisco αντίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα με τη διφωσφορική ριβουλόζη για να παραχθούν δύο μόρια φωσφογλυκερικού οξέως που συνεχίζουν στις υπόλοιπες αντιδράσεις του κύκλου του Κάλβιν.



Σχήμα 2.26. Ο κύκλος του Κάλβιν.

Ο κύκλος του Κάλβιν αρχίζει με την πρόσθεση ενός μορίου  $\text{CO}_2$  σε ένα μόριο **διφωσφορικής ριβουλόζης (RuBP)** που είναι ένα σάκχαρο με 5 άτομα άνθρακα και από μία φωσφορική ομάδα σε κάθε τελικό άτομο άνθρακα (Σχήματα 2.25 & 2.26). Το ένζυμο που καταλύει αυτή την αντίδραση είναι η καρβοξυλάση της διφωσφορικής ριβουλόζης ή όπως είναι διεθνώς γνωστό ως **rubisco** (RuBP carboxylase). Το rubisco αποτελεί την πολυπληθέστερη πρωτεΐνη στους χλωροπλάστες αλλά και την πολυπληθέστερη πρωτεΐνη στην βιόσφαιρα του πλανήτη μας. Το αποτέλεσμα της παραπάνω πρώτης αντίδρασης του κύκλου είναι ένα ενδιάμεσο μόριο με 6 άτομα άνθρακα τόσο ασταθές που αμέσως διασπάται στα δύο σχηματίζοντας 2 μόρια **3-φωσφογλυκερικού οξέως** (σχηματίζεται επίσης και κατά τη γλυκόλυση). Για κάθε 3 μόρια  $\text{CO}_2$  που εισέρχονται στον κύκλο του Κάλβιν με τη βοήθεια του rubisco, 3 μόρια διφωσφορικής ριβουλόζης (RuBP) καρβοξυλιώνονται (αποκτούν άτομα άνθρακα) και παράγονται συνολικά 6 μόρια 3-φωσφογλυκερικού οξέως. Στο επόμενο βήμα του κύκλου κάθε μόριο 3-φωσφογλυκερικού λαμβάνει και από μία φωσφορική ομάδα με τη βοήθεια ενός ενζύμου που μεταφέρει τη φωσφορική ομάδα με την ενέργεια που αυτή έχει, από το ATP στο 3-φωσφογλυκερικό σχηματίζοντας **1,3-διφωσφογλυκερικό οξύ**. Μέχρις εδώ για κάθε 3 μόρια  $\text{CO}_2$  που ενσωματώνονται στον κύκλο, 6 μόρια ATP χρησιμοποιούνται για να παραχθούν 6 μόρια 1,3-διφωσφορικού οξέως ένα μόριο με υψηλή ενέργεια λόγω των δύο φωσφορικών του ομάδων που είναι όμως ασταθές. Και είναι ασταθές επειδή οι φωσφορικοί δεσμοί εύκολα υδρολύονται απελευθερώνοντας ενέργεια που βοηθά την αναγωγή του μορίου του 1,3-φωσφογλυκερικού από το NADPH που του προσδίδει 2 ηλεκτρόνια και 1  $\text{H}^+$  για να μετατραπεί στο σάκχαρο **φωσφορική γλυκεραλδεΐδη**, το ίδιο που σχηματίζεται και στη γλυκόλυση από τη διάσπαση της γλυκόζης.

**Σημείωση:** Τα ηλεκτρόνια από το NADPH ανάγουν την καρβοξυλική ομάδα ( $-\text{COOH}$ ) του 3-φωσφογλυκερικού στην καρβονυλική ομάδα ( $-\text{CO}$ ) της φωσφορικής γλυκεραλδεΐδης η οποία τώρα έχει αποκτήσει περισσότερη δυναμική ενέργεια. Το NADPH δίδοντας στο φωσφογλυκερικό 2 ηλεκτρόνια και 1  $\text{H}^+$  οξειδώθηκε σε  $\text{NADP}^+$  το οποίο θα ξαναγίνει NADPH στη φωτεινή αντίδραση της φωτοσύνθεσης. Το ATP σε αυτό το στάδιο του κύκλου ήταν απλώς ο προσωρινός τροφοδότης του 3-φωσφογλυκερικού με μία φωσφορική ομάδα για να γίνει 1,3-διφωσφογλυκερικό με ενέργεια κατάλληλα υψηλή για να αναχθεί από το NADPH και να μετατραπεί σε φωσφορική γλυκεραλδεΐδη απελευθερώνοντας πλέον ως φωσφορική ρίζα ( $\text{PO}_4^{---}$ ) αυτή που προσωρινά απόκτησε από το ATP. Το ATP έγινε φυσικά ADP και θα ξαναγίνει ATP στη φωτεινή αντίδραση. Θαυμαστή αλληλουχία απόλυτα συγχρονισμένων και αλληλοδιάδοχων καταστάσεων της ύλης προς επιτέλεση χημικής διεργασίας.



Σχήμα 2.27. Οι 3 φάσεις του κύκλου του Κάλβιν με τις οποίες σε απόλυτο συγχρονισμό, ομοιοστασία και αποτελεσματικότητα δεσμεύεται το  $\text{CO}_2$  αντιδρώντας με RuBP, ανάγεται σε φωσφορική γλυκεραλδεΐδη μέσω ενδιάμεσων ενώσεων και αναγεννάται η διφωσφορική ριβουλόζη (RuBP).

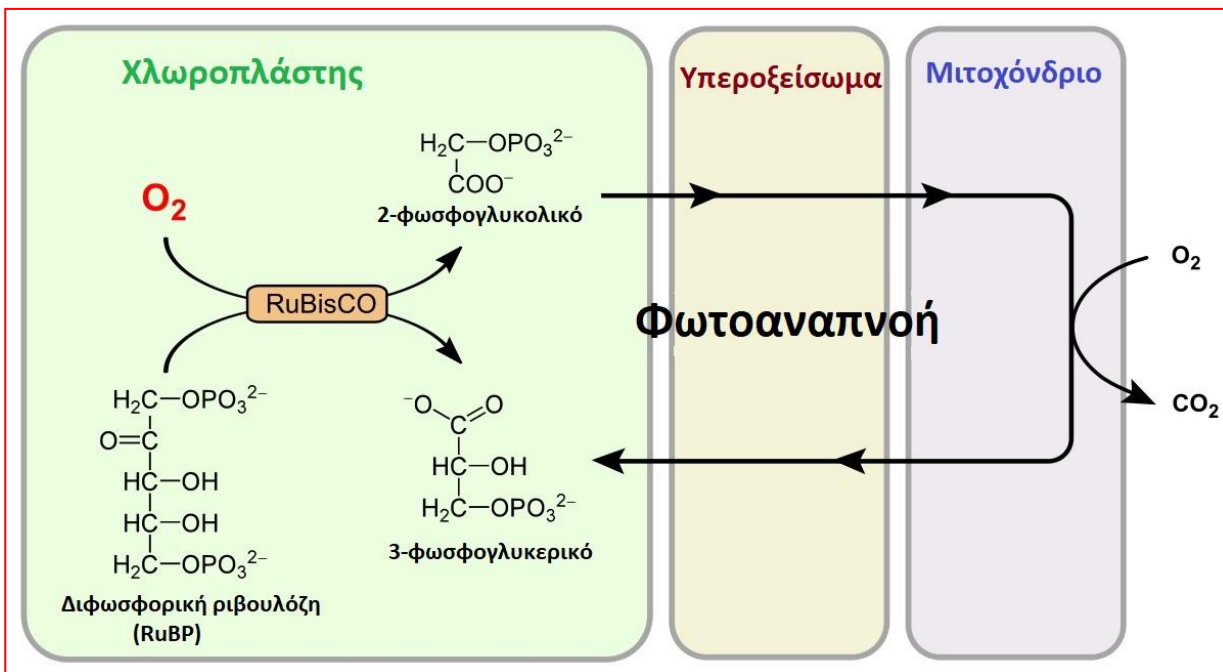
Μέχρις εδώ κάνοντας μια ανασκόπηση στον κύκλο του Κάλβιν (Σχήμα 2.27) βλέπουμε ότι άρχισε με 3 μόρια  $\text{CO}_2$  και τώρα έχουμε 6 μόρια φωσφορικής γλυκεραλδεΐδης. Όμως μόνο ένα μόριο αυτού του με 3 άτομα άνθρακα σακχάρου μπορεί να λογιστεί ως καθαρό κέρδος σε υδατάνθρακες. Ο κύκλος άρχισε από τα 3 μόρια της διφωσφορικής ριβουλόζης (RuBP) με 15 συνολικώς άτομα άνθρακα υποψήφια να μετατραπούν σε σάκχαρα και τώρα έχουμε 18 άτομα άνθρακα στη μορφή των 6 μορίων του σακχάρου φωσφορική γλυκεραλδεΐδη. Όμως από αυτά τα 6 μόρια μόνο το ένα θα εξέλθει από τον κύκλο για να χρησιμοποιηθεί από το κύτταρο, τα υπόλοιπα 5 θα **ανακυκλωθούν** για να αναγεννήσουν το RuBP. Αυτή η ανακύκλωση θα γίνει μέσω μιας περίπλοκης σειράς αντιδράσεων, κατά την οποία ο ανθρακικός σκελετός των 5 μορίων φωσφορικής γλυκεραλδεΐδης θα αναδιαταχθεί (με ενέργεια που θα παρθεί από 3 μόρια ATP), σε 3 μόρια RuBP κατά τα τελικά βήματα του κύκλου.

Η καθαρή παραγωγή ενός μορίου φωσφορικής γλυκεραλδεΐδης στον κύκλο του Κάλβιν κατανάλωσε συνολικώς 9 μόρια ATP και 6 μόρια NADPH. Οι φωτεινές αντιδράσεις θα αναγεννήσουν τα ATP και NADPH. Η φωσφορική γλυκεραλδεΐδη θα εξέλθει από τον κύκλο (στο χλωροπλάστη) ως ένα αρχικό μόριο για ποικίλες μεταβολικές οδούς (στο κυτταρόπλασμα). Η φωτοσύνθεση λοιπόν παράγει σάκχαρα αλλά υπό τη μορφή του με 3 άτομα άνθρακα μορίου της φωσφορικής γλυκεραλδεΐδης. Στο κυτταρόπλασμα 2 μόρια φωσφορικής γλυκεραλδεΐδης θα σχηματίσουν τάχιστα 1 μόριο **γλυκόζης** (6 άτομα άνθρακα). Άρα για να σχηματιστεί ένα μόριο γλυκόζης σύμφωνα με τα παραπάνω, πρέπει να καταναλωθούν στον κύκλο του Κάλβιν 18 ATP και 12 NADPH.



## Φωτοαναπνοή

Το ένζυμο rubisco εκτός από την έλξη του για CO<sub>2</sub> έλκεται (όσο παράδοξο και αν φαίνεται εκ πρώτοις) και από το O<sub>2</sub> επιτελώντας έτσι διπλό ρόλο στον κύκλο του Κάλβιν (Σχήμα 2.29). Στην μεν πρώτη περίπτωση το rubisco καταλύει την αντίδραση: RuBP + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → 2PGA, στη δεύτερη δε την αντίδραση: RuBP + O<sub>2</sub> + → PGA + **φωσφογλυκολικό**.

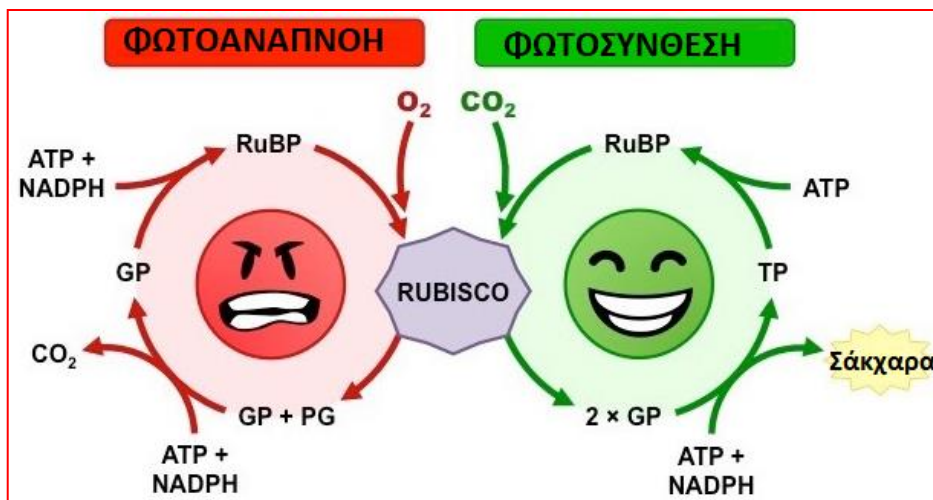


Σχήμα 2.28. Οι βασικές ενώσεις που συμμετέχουν στη διεργασία της φωτοαναπνοής και τα 3 οργανίδια του κυττάρου που εμπλέκονται σε αυτήν.

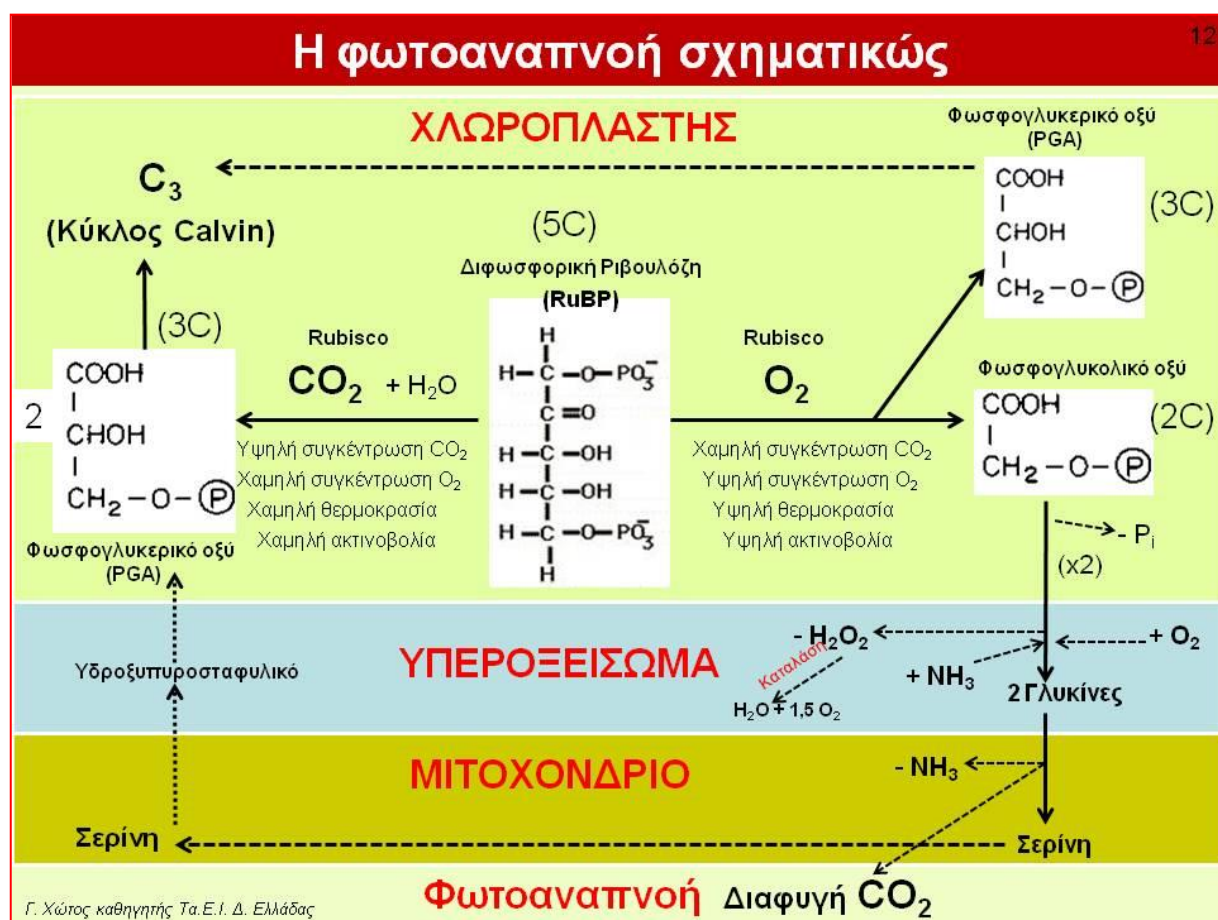
Δηλαδή το rubisco λειτουργεί ως **καρβοξυλάση** όταν τα επίπεδα του CO<sub>2</sub> είναι υψηλά και ως **οξυγενάση** όταν είναι χαμηλά, με αποτέλεσμα το οξυγόνο που παράγεται άφθονο στη φωτοσύνθεση να ανταγωνίζεται το CO<sub>2</sub> για τη θέση δέσμευσης στο rubisco.

Η παραπάνω ιδιότητα αυτού του ενζύμου είναι αποτέλεσμα της εξελικτικής διαδικασίας των φωτοσυνθετικών οργανισμών από την πρωτοεμφάνισή τους πριν 2,7 δισεκατομμύρια χρόνια όταν τα επίπεδα του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα ήταν πολύ υψηλότερα και το οξυγόνο σχεδόν ανύπαρκτο. Σταδιακά τα επίπεδα του CO<sub>2</sub> μειώνονταν λόγω της κατανάλωσής του από την άφθονη φυτική και φυκική ζωή που αναπτύσσονταν με τελικό ελάχιστο επίπεδο CO<sub>2</sub> πριν 300 εκατομμύρια χρόνια. Συνάμα εκείνη περίπου την εποχή (πριν 550 εκατ. έτη) το οξυγόνο είχε φτάσει στα σημερινά του επίπεδά του 21 %. Οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί προσαρμοζόμενοι στην κατάσταση αυτή εξέλιξαν μηχανισμούς αποτελεσματικότερης δέσμευσης του λιγότερου πλέον CO<sub>2</sub> και ένας από αυτούς ήταν και η βελτίωση της αποτελεσματικότητας του ενζύμου rubisco. Ομως για άγνωστο λόγο το rubisco ήταν ήδη από τότε που πρωτοεμφανίστηκε (άγνωστο πότε) ικανό να δεσμεύει και το O<sub>2</sub> οπότε είναι καθαρά θέμα ανταγωνισμού μεταξύ CO<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> η κατάληψη του ενεργού κέντρου κατάλυσης στο ένζυμο αυτό. Φαίνεται ότι κατά την εποχή που

δημιουργήθηκε το rubisco, η μεγάλη υπεροχή του ποσοστού του CO<sub>2</sub> έναντι του O<sub>2</sub> στην τότε ατμόσφαιρα δεν επέφερε κάποιο σοβαρό ανταγωνισμό μεταξύ των δύο αυτών αερίων για τη θέση κατάληψης στο ενεργό κέντρο του, το διοξείδιο του άνθρακα κυριαρχούσε. Με το που αυξήθηκαν όμως (όπως προαναφέρθηκε) τα επίπεδα του οξυγόνου, το rubisco μη έχοντας αλλάξει επέτρεψε τον ανταγωνισμό μεταξύ των δύο αερίων να γίνεται εμφανής. Αυτό φαίνεται ότι διατηρείται μέχρι σήμερα ως κατάλοιπο.



Σχήμα 2.29. Χιουμοριστικής διάθεσης παράσταση για να δείξει το "αναγκαίο κακό" της φωτοαναπνοής στα φυτά και τα φύκη.



Σχήμα 2.30. Ο κύκλος της φωτοαναπνοής πιο αναλυτικά συγκριτικά με το Σχήμα 2.28 δείχνοντας την απώλεια CO<sub>2</sub> και την παραγωγή H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Όταν το rubisco δρα ως οξυγενάση, παράγεται **φωσφογλυκολικό** το οποίο εκκρίνεται από τα φωτοσυνθετικά κύτταρα αποτελώντας έτσι απώλεια οργανικού άνθρακα και φωσφορικών ιόντων και τελικώς μειωμένη φωτοσυνθετική ικανότητα του κυττάρου. Οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί έχουν αναπτύξει άμυνα απέναντι σ' αυτή τη δυσμενή επίδραση του οξυγόνου στη φωτοσύνθεσή τους, η οποία ονομάζεται **φωτοαναπνοή** (Σχήμα 2.28) και γενικώς συνίσταται σε μια μεταβολική διεργασία με την οποία καταβολίζεται το φωσφογλυκολικό και ανακτάται μέρος του ATP που θα έχανε το κύτταρο. Όμως κατά τη φωτοαναπνοή (γίνεται στο φως) ένα μέρος του οργανικού άνθρακα θα χαθεί (όπως γίνεται στην αναπνοή). Η φωτοαναπνοή άγνωστο γιατί, συμβαίνει συνεχώς σε ένα ποσοστό 40 % ή και περισσότερο στα φυτά (λιγότερο στα φύκη) και αποτελεί απώλεια παραγωγής σακχάρων για τις καλλιέργειες. Η επιστήμη προσπαθεί να δημιουργήσει φυτά με μηδενικά επίπεδα φωτοαναπνοής για να εκτοξεύσει την απόδοσή τους.

Ο καταβολισμός του φωσφογλυκολικού (Σχήμα 2.30) αρχίζει με την απομάκρυνση από το μόριό του μιας φωσφορικής ομάδας και στη συνέχεια το απομείναν **γλυκολικό** οξειδώνεται προς **γλυοξυλικό** το οποίο μέσω ενζυμικών διεργασιών και ενδιάμεσων ενώσεων που λαμβάνουν χώρα (ανάλογα με το φύκος) είτε στα μιτοχόνδρια (ευκαρυωτικά φύκη) είτε στα υπεροξεισώματα (κυανοβακτήρια), τελικώς ως **υδροξυπυροσταφυλικό** ανάγεται από το NADPH σε **γλυκερικό** που εισέρχεται στον χλωροπλάστη. Σε κάποιο από τα στάδια αυτά κατά την οξείδωση του γλυκολικού από το  $O_2$  παράγεται τοξικό **υπεροξειδίο του υδρογόνου** ( $H_2O_2$ ) το οποίο όμως στα **υπεροξεισώματα** με τη δράση μιας καταλάσης καταβολίζεται σε νερό και οξυγόνο. Κατά τη διαδικασία καταβολισμού του γλυκολικού χάνεται και διαφεύγει μια ποσότητα  $CO_2$  που δεσμεύτηκε στον χλωροπλάστη, η φωτοαναπνοή λοιπόν αποτελεί εν γένει μειονέκτημα για την οργανική παραγωγή της φωτοσύνθεσης.

- Η **φωτοαναπνοή** αυτό το «ζωντανό απολίθωμα» της εξέλιξης στους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, αποτελεί **χάσιμο ενέργειας** για τη φωτοσύνθεση και δυστυχώς είναι κάτι που δεν μπορεί να αποφευχθεί και έτσι χάνεται 20-50 % του  $CO_2$  που δεσμεύθηκε.
- Κατά τις αντιδράσεις του **γλυκολικού δρόμου** της φωτοαναπνοής βλέπουμε ότι κάθε μόριο RuBP καταναλώνει ένα μόριο  $O_2$  και τελικώς ελευθερώνονται από ένα μόριο  $CO_2$ ,  $H_2O$ , και  $NH_3$ . Δηλαδή απώλεια οργανικού άνθρακα και οργανικώς δεσμευμένου αζώτου (N). Συνεπώς η φωτοαναπνοή καταλήγει σε απώλεια ξηρού βάρους και μείωση της παραγωγικότητας (όλα αυτά συμβαίνουν επειδή το Rubisco δέσμευσε  $O_2$  αντί του  **$CO_2$** ). Αυτός είναι και ο κυριότερος λόγος που στις καλλιέργειες μικροφυκών στους κλειστούς διαφανείς σωλήνες των βιοαντιδραστήρων δεν πρέπει να αφήνουμε να συσσωρεύεται το οξυγόνο που παράγουν τα εντόνως φωτοσυνθέτοντα κύτταρα.
- Και επιπλέον, κατά την πορεία του «γλυκολικού δρόμου» των χημικών αντιδράσεων παράγεται και το επικίνδυνο υπεροξειδωτικό **υπεροξειδίο του υδρογόνου** ( $H_2O_2$ ) το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί (στο υπεροξεισώμα με τη δράση μιας καταλάσης).

- Το **γλυκολικό οξύ** οξειδώνεται με κάποια από τις δύο υπάρχουσες διαδικασίες ανάλογα με το είδος του φύκους (και του φυτού επίσης). Η πρώτη διαδικασία απαντάται στα ροδοφύκη, σε χερσαία σταχυομαστιγωτά, στα φυτά και σε ορισμένα χλωροφύκη και χρησιμοποιεί το ένζυμο **οξειδάση του γλυκολικού** στα **υπεροξεισώματα**. Η δεύτερη διαδικασία γίνεται στα **μιτοχόνδρια** και χρησιμοποιεί το ένζυμο **διυδρογενάση του γλυκολικού** και την ακολουθούν τα ευγληνοειδή, τα διάτομα, τα δινομαστιγωτά και η πλειονότητα των χλωροφυκών.
  - Επιπλέον, κατά τη φάση σχηματισμού των αμινοξέων γλυκίνης και σερίνης εμπλέκεται και το μόριο της **αμμωνίας** και μάλιστα κατά το σχηματισμό της σερίνης απελευθερώνεται ένα μόριο  $\text{NH}_3$  το οποίο αφενός είναι τοξικό και αφετέρου αποτελεί πολύτιμη απόθεμα αζώτου το οποίο θα χαθεί τελικά λόγω εξαέρωσής του (η αμμωνία είναι αέριο) αν δεν υπάρξει άμεσος μηχανισμός επαναδέσμευσής του. Η αμμωνία αυτή ευτυχώς επαναφομοιώνεται με σχηματισμό γλουταμίνης από γλουταμινικό οξύ (ο λεγόμενος «φωτοαναπνευστικός κύκλος του N»).
  - Κατά τη φωτοαναπνοή και στη γλυκολυτική οδό, στο στάδιο δημιουργίας της σερίνης απελευθερώνεται 1 μόριο  $\text{CO}_2$  το οποίο αποτελεί απώλεια C και συνάμα απώλεια και κάποιας ποσότητας ενέργειας υπό μορφή ATP.
  - Στον φωτοσυνθετικό κύκλο των  $\text{C}_3$  ενώσεων (κύκλος Calvin) για τη δέσμευση 1 μορίου  $\text{CO}_2$  καταναλώνονται 2 ATP και 2 NADPH = 125Kcal. Στη φωτοαναπνοή για τη δέσμευση 1 μορίου  $\text{O}_2$  από τη RuBP καταναλώνονται 2 ATP και 2,5 NADPH = 144Kcal.
- Ο **γλυκολικός δρόμος** είναι μια αρκετά δαπανηρή διαδικασία για τον μεταβολισμό του  $\text{CO}_2$  και της εν γένει κατανάλωσης ενέργειας. Τουλάχιστον όμως, η μετατροπή του γλυκολικού σε γλυκερικό διασώζει κατά 75% τον άνθρακα που δεν εισέρχεται στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Θα ήταν παράλογο από εξελικτικής απόψεως μια τέτοια διαδικασία να μην προσέφερε και κάποιο όφελος στους οργανισμούς. Και πράγματι υπάρχουν και κάποια οφέλη, τα εξής:
- Συντίθενται γλυκίνη και σερίνη απαραίτητα αμινοξέα για τη σύνθεση πρωτεϊνών και επιπλέον η όποια περίσσειά τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύνθεση χλωροφυλλών.
  - Κατά τη φωτοαναπνοή καταναλώνεται μια ικανή ποσότητα  $\text{O}_2$  που δημιουργείται στη φωτοσύνθεση και προστατεύεται έτσι η φωτοσυνθετική συσκευή από βλάβες που μπορεί να επιφέρουν οι ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται από τις αντιδράσεις του οξυγόνου.
  - Το φωσφογλυκολικό οξύ που ούτως ή άλλως δημιουργείται στους χλωροπλάστες (το Rubisco θα δεσμεύει πάντοτε μια ποσότητα  $\text{O}_2$ ) σε συνθήκες έντονου φωτισμού είναι τοξικό. Με τη φωτοαναπνοή και την εξαγωγή του στα υπεροξεισώματα ο κίνδυνος αυτός εξουδετερώνεται.



## **Ο Κύκλος του άνθρακα και η απόκτηση άνθρακα από τα φύκη**

Κάθε οργανική ουσία στη Γη έλκει την καταγωγή της από τον ανόργανο άνθρακα δηλαδή το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Και το οξυγόνο επίσης της ατμόσφαιρας εξαρτάται ως προς την παραγωγή του από την κατανάλωση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου (από τους φωτοσυνθέτες) ή ως προς την μείωσή του από την κυτταρική αναπνοή (όλοι οι αερόβιοι οργανισμοί) η οποία παράγει διοξείδιο. Είναι προφανές ότι κατά τα πρώτα δισεκατομμύρια χρόνια από την εμφάνιση της ζωής, τότε που η ατμόσφαιρα ήταν έμφορτη με διοξείδιο και σχεδόν μηδενική σε οξυγόνο, η φωτοσύνθεση επικρατούσε έναντι της αναπνοής και έτσι το διοξείδιο συνεχώς μειούμενο και παράλληλως το οξυγόνο αυξανόμενο, κατέληξαν σήμερα στα σταθερά επίπεδα της ατμόσφαιρας με ~21 % O<sub>2</sub> και <0,035 % CO<sub>2</sub>. Η ισορροπία μεταξύ της παραγωγής και κατανάλωσης του διοξειδίου και της παράλληλης αντίστοιχης του οξυγόνου, προφανώς ευθύνεται την τωρινή σταθερότητα της σύνθεσης της ατμόσφαιρας, όμως πολύ απέχει από το να είναι εύκολα επεξηγήσιμη ή απλή. Γενικώς πάντως υπάρχει ισορροπία και τα φύκη συμβάλλουν τα μέγιστα σε αυτό και επειδή μάλιστα στη σύγχρονη εποχή ανησυχούμε για την ανθρωπογενή αύξηση του επιπέδου του CO<sub>2</sub> (φαινόμενο θερμοκηπίου), ας δούμε πως τα φύκη στον «αγώνα» που κάνουν για να προσλάβουν διοξείδιο «τιθασεύουν» μια τέτοια τάση.

Τα φύκη επηρεάζουν τον γήινο κύκλο του άνθρακα με δύο τρόπους.

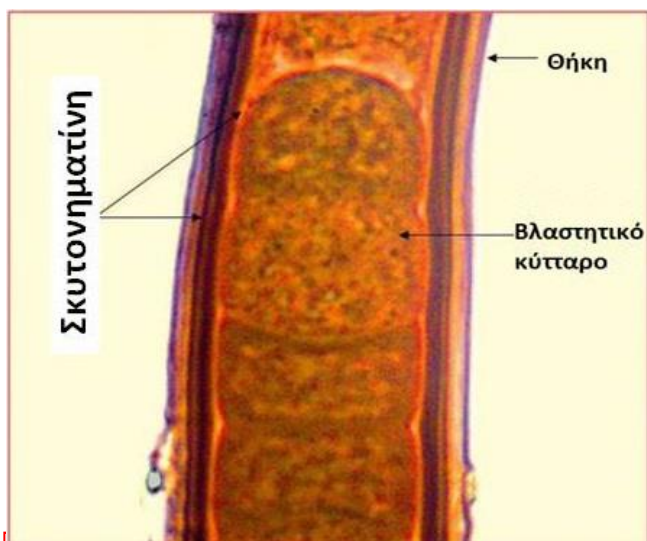
1. Τα φύκη (και τα φυτά) παράγουν οργανικά συστατικά ανθεκτικά στη μικροβιακή αποικοδόμηση τα οποία βαθμιαία ενταφιάζονται και παγιδεύονται σε ανοξικά ωκεάνια και λιμναία ιζήματα.
2. Τα φύκη παράγουν μεγάλες ποσότητες ιζηματογενών ανθρακικών μετάλλων όπως το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>).

Η παραπάνω παγίδευση του άνθρακα στα ιζήματα που αποτελεί μέρος της διαδικασίας **ανάσχεσης άνθρακα**, δηλαδή απομάκρυνσης του από τη διαδικασία της ανακύκλησης για μεγάλες χρονικές περιόδους, ήταν και είναι η αιτία για την κατάληξη (και διατήρηση;) της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας στα σημερινά ελάχιστα επίπεδα του CO<sub>2</sub>. Αν δεν συνέβαινε η ανάσχεση άνθρακα, τότε η αερόβια αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων (που περιέχουν άνθρακα) θα ήταν πολύ πιο έντονη και το οξυγόνο δεν θα μπορούσε να συσσωρεύεται στην ατμόσφαιρα επαρκώς. Ωστόσο αυτό δεν συμβαίνει καθώς η δέσμευση του διοξειδίου σε οργανικές ενώσεις είναι εντονότερη από τη διάσπαση των οργανικών (με κατανάλωση οξυγόνου) πίσω προς διοξείδιο. Δηλαδή η φωτοσύνθεση επικρατεί της αναπνοής και το οξυγόνο συσσωρεύεται επαρκώς στην ατμόσφαιρα.

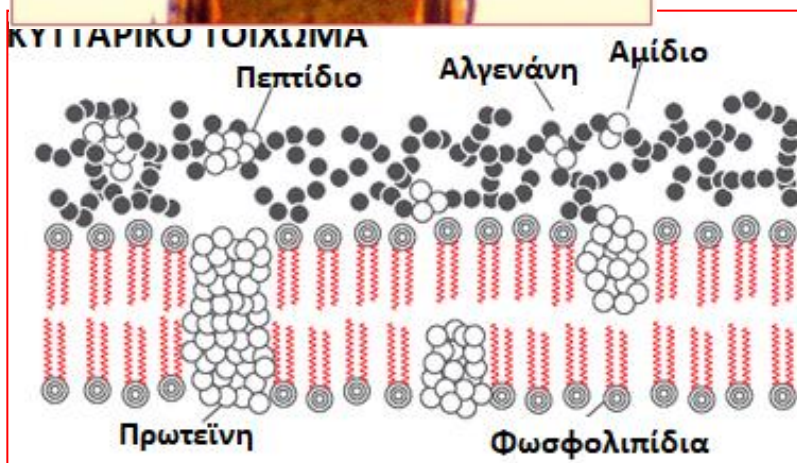
### **Ανάσχεση άνθρακα. Παραγωγή ανθεκτικών οργανικών ενώσεων**

Τα φύκη παράγουν οργανικές ενώσεις οι οποίες δεν αποσυντίθενται εύκολα όπως η **σκυτονηματίνη** των κυανοβακτηρίων (για προστασία από τη UV - Σχήμα 2.31), οι **αλγενάνες** (Σχήμα 2.32) των κυτταρικών τοιχωμάτων των χλωροφυκών (προστασία στην περίπτωση αποξήρανσης) και άλλες πολυμερισμένες ουσίες, οι οποίες αποτελούν μέρος του λεγόμενου **απειθούς άνθρακα** που συσσωρεύεται ως **κηρογενή** ιζήματα (Σχήμα 2.33). Στα ιζήματα αυτά που μεταμορφώθηκαν σε γαιάνθρακα ή

πετρελαϊκούς σχιστόλιθους, ανευρίσκονται δείγματα είτε απολιθωμένων οργανισμών είτε υπολείμματα κυτταρικών τοιχωμάτων.



Σχήμα 2.31. Το καλυπτικό στρώμα της σκυτονηματίνης στη βλεννώδη θήκη ενός νηματοειδούς κυανοβακτηρίου.



Σχήμα 2.32. Η στρώση αλγενάνης στο κυτταρικό τοίχωμα ενός χλωροφύκους.

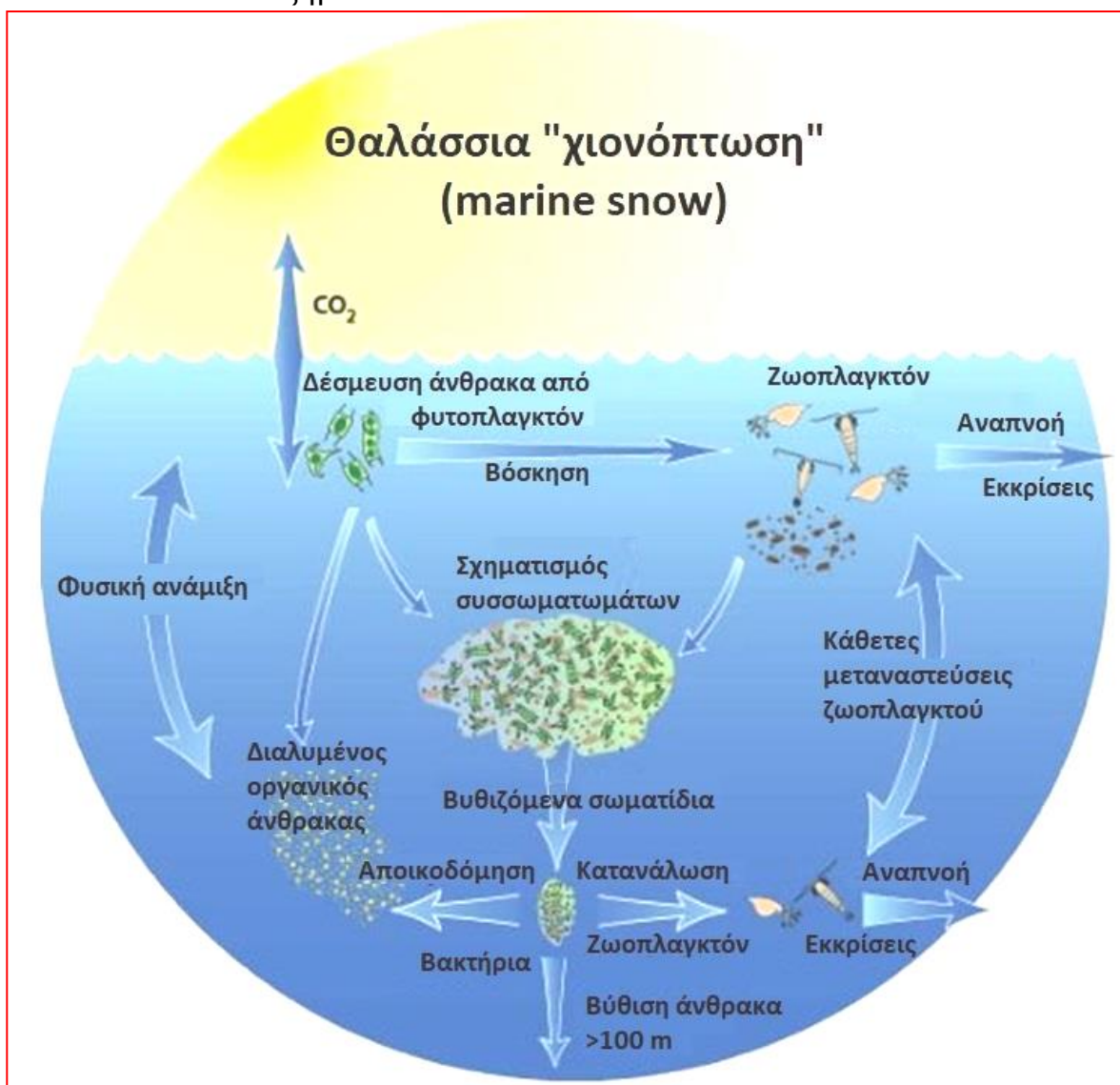


Σχήμα 2.33. Κηρογενή ιζήματα ή πετρελαϊκοί σχιστόλιθοι (oil shales) όπως φαίνονται σε γεωλογικά στρώματα (B) και από τους οποίους μετά τη συλλογή και κατεργασία τους εξάγεται πετρέλαιο (A).

Εκτός των παραπάνω ενώσεων που ανήκουν στην κατηγορία του απειθούς άνθρακα και παράγονται άμεσα από τα φύκη, υπάρχουν και άλλες οι οποίες εκκρίνονται αρχικώς από τα φύκη ως αποικοδομήσιμες αλλά με τη δράση υδρόβιων βακτηρίων μετατρέπονται σε δύσκολα αποσυντιθέμενες

**κολλοειδείς** ουσίες (διαμέτρου 1 – 1000  $\mu\text{m}$ ), συνήθως της μορφής των **ακυλοπολυσακχαριτών (APS-acylopolysacharides)**.

Οι ακυλοπολυσακχαρίτες ανευρίσκονται σε κάθε τύπο νερού από τα επιφανειακά ύδατα μέχρι τα βαθιά ωκεάνια ιζήματα με υπολογισμένο παγκόσμιο απόθεμα περί τους 15 δισεκατομμύρια τόνους. Υπολογίζεται ότι από το συνολικό παγκόσμιο υδάτινο απόθεμα οργανικού άνθρακα (περί τα 250 δισεκατομμύρια τόνοι), 30-50 % αποτελείται από ανθεκτικά στην αποικοδόμηση κολλοειδή. Από τα κολλοειδή αυτά, οι ακυλοπολυσακχαρίτες μαζί με βακτήρια, υπολείμματα ζωοπλαγκτού, και κοπρανώδη σφαιρίδια σχηματίζουν ευμεγέθη συσσωματώματα (>500  $\mu\text{m}$ ) τα οποία βυθιζόμενα σχηματίζουν τη λεγόμενη «**θαλάσσια χιονόπτωση**» (Σχήμα 2.34), η οποία προσφέρει τροφή για τα ζώα των μεγάλων βαθών και συνάμα εναποτίθεται στο ιζήμα.



Σχήμα 2.34. Το βιολογικό πλέγμα που εμπλέκεται στη "θαλάσσια χιονόπτωση".

Οι οργανικές ιζηματικές εναποθέσεις τροφοδοτούνται συνεχώς από τη λεγόμενη **βιολογική αντλία** η οποία εκτός από το να μεταφέρει διοξείδιο

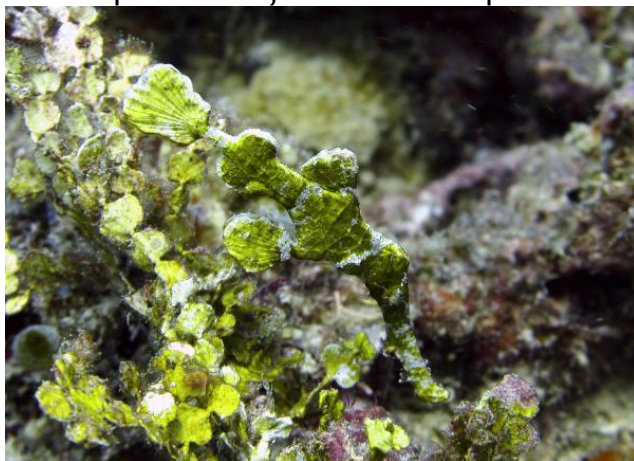


του άνθρακα από την ατμόσφαιρα στο νερό, με τη θαλάσσια χιονόπτωση οδηγεί στα βάθη το μέρος εκείνο (το μικρότερο) του οργανικού άνθρακα που παρήγαγε η φωτοσύνθεση και το οποίο διέφυγε της ανακύκλωσης (το μεγαλύτερο μέρος) που συνέβη στα επιφανειακά νερά (κατανάλωση από ζωοπλαγκτόν-βακτηριακή αποικοδόμηση). Στα ιζήματα, το παγιδευμένο για χιλιάδες ή και εκατομμύρια χρόνια μέρος του οργανικού άνθρακα υπολογίζεται σε περισσότερο από 107 δισεκατομμύρια τόνους. Εκεί με την επίδραση μικροβίων μετασχηματίζονται σε ορυκτά καύσιμα (γαιάνθρακας, πετρέλαιο, μεθάνιο).

### **Ανάσχεση άνθρακα. Παραγωγή ανθρακικών ιζημάτων**

Με τη μεσολάβηση των φυκών μεγάλο μέρος του CO<sub>2</sub> που υπήρχε στην ατμόσφαιρα μετατράπηκε σε **ανθρακικά ιζήματα** και απαντάται σήμερα ως ανθρακικά πετρώματα (π.χ. ασβεστόλιθος). Τα ανθρακικά ιζήματα είναι σημαντικά επειδή περιέχουν μεγάλο μέρος από οργανικό άνθρακα που έχει παγιδευτεί σε αυτά (ανάσχεση άνθρακα) προερχόμενος από το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας. Αν το διοξείδιο της ατμόσφαιρας αυξηθεί πολύ (π.χ. καύση ορυκτών καυσίμων), τότε περισσότερο CO<sub>2</sub> θα διαλύεται στους ωκεανούς και μετατρέπόμενο σε ανθρακικό οξύ (H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>) θα **οξινίζει** τα νερά και θα επιταχύνεται η διάλυση των ανθρακικών ιζημάτων με απελευθέρωση ακόμα περισσότερου CO<sub>2</sub>. Συνάμα έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι όσο μεγαλώνει η ατμοσφαιρική περιεκτικότητα σε CO<sub>2</sub>, τόσο τα φύκη παράγουν λιγότερα ανθρακικά. Λιγότερη παραγωγή ανθρακικών ενώσεων από τα φύκη σημαίνει λιγότερη ανάσχεση οργανικού άνθρακα στα βάθη των ωκεανών και αύξηση της περιεκτικότητας του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα.

Τα φύκη παράγουν ανθρακικό ασβέστιο με τη διαδικασία της **ενασβεστωσης** ή **ασβεστοποίησης** (calcification) κατά την οποία συγκεντρώνουν ανθρακικό ασβέστιο στην επιφάνεια του θαλλού τους (Σχήμα 2.35). Η διαδικασία της ενασβεστωσης βοηθά εμμέσως τα φύκη να αποκτήσουν διοξείδιο του άνθρακα όπως θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα.



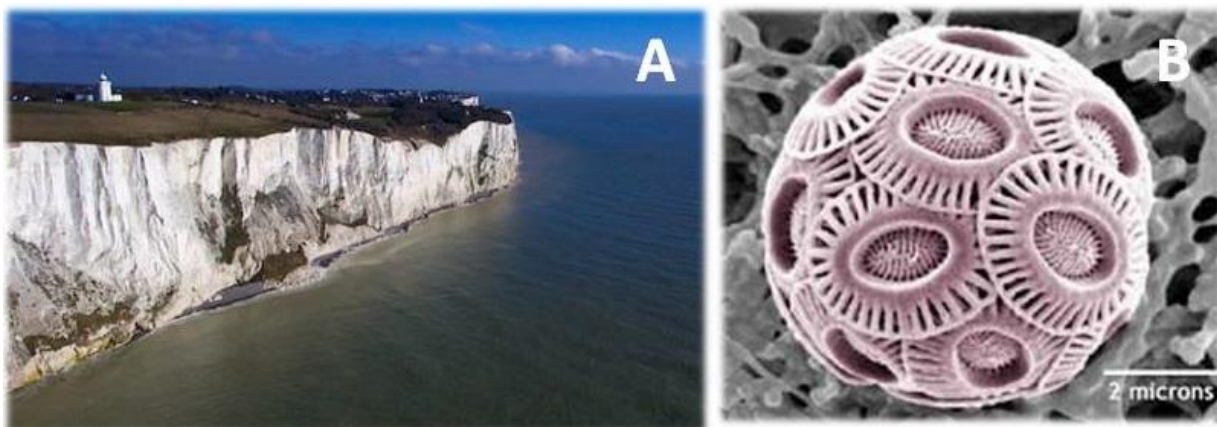
Σχήμα 2.35. Εναςβεστωμένοι θαλλοί του χλωροφύκου *Halimeda* sp.

Εναςβεστωση πραγματοποιούν ποικίλες κατηγορίες φυκών, κυανοβακτήρια, χλωροφύκη γλυκέων υδάτων, χλωροφύκη, ροδοφύκη και φαιοφύκη των θαλασσών. Χαρακτηριστικές είναι οι εκτεταμένες τυμβοειδείς εναποθέσεις ανθρακικού ασβεστίου γνωστές ως **στρωματόλιθοι** τους οποίους παρήγαγαν στο απώτατο παρελθόν (και συνεχίζουν) τα κυανοβακτήρια και σήμερα διατηρούνται ως απολιθώματα (Σχήμα 2.37). Το



θαλάσσιο μακροφύκος *Halimeda* παράγει ανθρακική «άμμο» (Σχήμα 2.35) και τα προγονικά του είδη άφησαν εναποθέσεις ανθρακικού ασβεστίου πάχους άνω των 50 m στα βόρεια του μεγάλου κοραλλιογενή υφάλου της Αυστραλίας και αλλού. Τα ροδοφύκη σχηματίζουν μεγάλες επιφάνειες από ενασβεστωμένους θαλλούς τους που καλούνται **επιπαγοειδή κοραλλινοειδή φύκη** και δημιουργούν έτσι ιδανικές συνθήκες σταθεροποίησης μεγάλων κοραλλιογενών εκτάσεων στα θερμά νερά παγκοσμίως. Κοραλλινοειδή ροδοφύκη έχουν δημιουργήσει μαζικές συστάδες **ροδόλιθων** κοινώς **τραγάνες** (Σχήμα 2.37), συσσωματώματα ενασβεστωμένων θαλλών τους, όπως αυτά στην υφαλοκρηπίδα Abrolhos της Ανατολικής Βραζιλίας που καλύπτουν έκταση περί τα 21.000 km<sup>2</sup> και υπολογίζεται ότι αποτελούν το 5 % περίπου των περιοχών που παράγουν CaCO<sub>3</sub> παγκοσμίως.

Μια άλλη κατηγορία φυκών τα μονοκύτταρα αποφυτικά κοκκολιθοφόρα, παράγουν στην κυτταρική τους επιφάνεια μικροσκοπικές φολίδες ανθρακικού ασβεστίου, τους **κοκκόλιθους** οι οποίοι υπολογίζεται ότι αποτελούν το 40 - 50 % των σύγχρονων παραγομένων ανθρακικών, ενώ στο παρελθόν σχημάτισαν τις τεράστιες ασβεστολιθικές εναποθέσεις (Κρητιδική περίοδος 145 έως 65 εκατ. χρόνια πριν - Σχήμα 2.36).



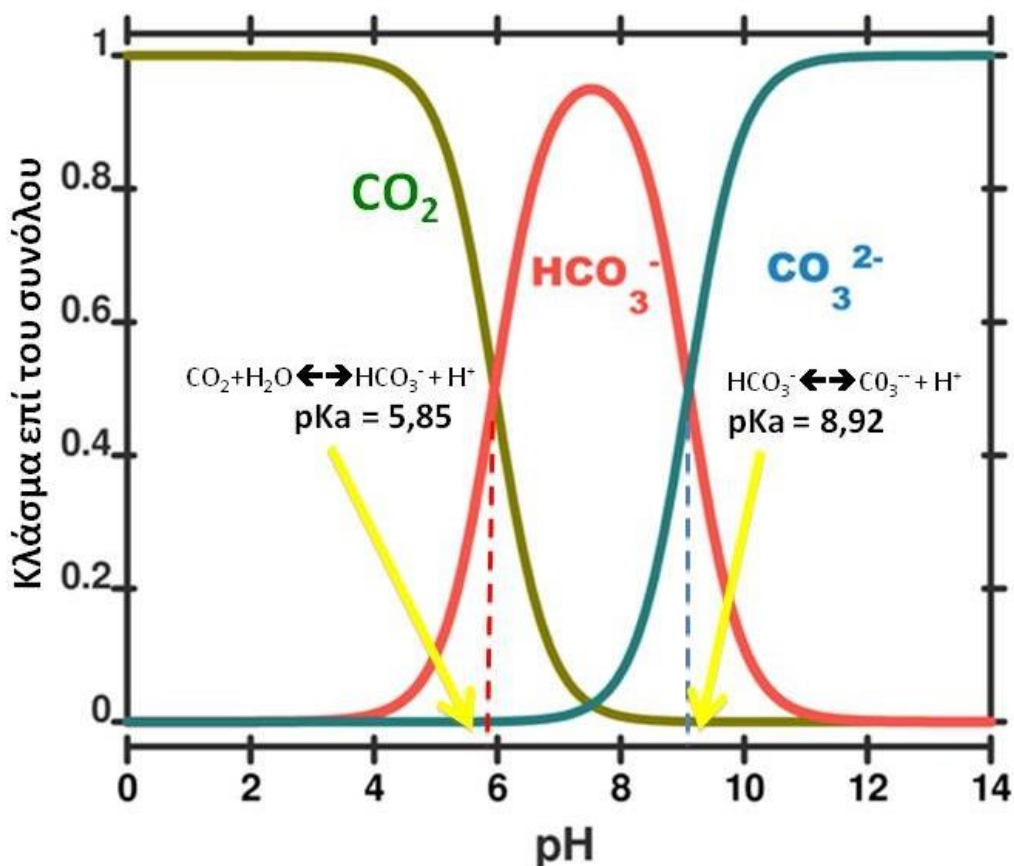
Σχήμα 2.36. Οι ασβεστολιθικές εναποθέσεις των νεκρών κοκκολιθοφόρων φυκών δημιούργησαν τις απόκρημνες ακτογραμμές του Dover (Αγγλία).



Σχήμα 2.37. Στρωματολίθοι (A) σχηματισθέντες από κυανοβακτήρια και ροδόλιθοι ή τραγάνες (B) σχηματισθέντες από ροδοφύκη.

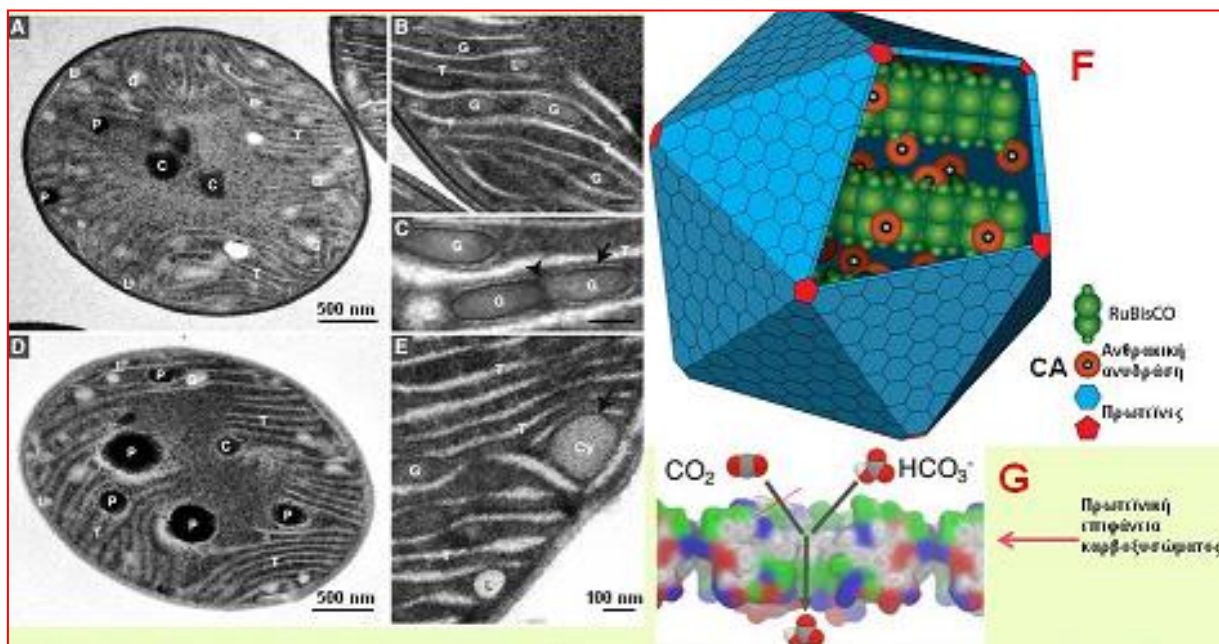
### Μηχανισμοί συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα από τα φύκη

Αν για τα φυτά της χέρσου η απόκτηση του  $\text{CO}_2$  από την ατμόσφαιρα δεν εμπεριέχει ιδιαίτερες δυσκολίες η κατάσταση είναι εντελώς διαφορετική για τους φωτοσυνθέτες στο υδάτινο περιβάλλον. Πέραν του ό,τι το  $\text{CO}_2$  είναι πολύ περισσότερο στην ατμόσφαιρα, η όποια ποσότητά του διαλύεται στο νερό μετασχηματίζεται σε **διπτανθρακικά** ιόντα ( $\text{HCO}_3^-$ ) τα οποία τελικώς επικρατούν (ιδιαίτερα στα θαλάσσια ελαφρώς αλκαλικά νερά) του  $\text{CO}_2$  κατά 200 φορές. Αφήνοντας επίσης κατά μέρος και την απώλεια άνθρακα που καταβυθίζεται στο ίζημα ως  $\text{CaCO}_3$ , τα φύκη πρέπει να κινητοποιούν κυτταρικούς μηχανισμούς που θα δεσμεύουν κάθε είδους ανόργανη ανθρακική ένωση από αυτές που συνιστούν το **σύστημα του διοξειδίου του άνθρακα** στο νερό ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Σχήμα 2.38). Η κατάσταση περιπλέκεται ακόμα περισσότερο καθώς η δομή και η λειτουργία του ενζύμου rubisco (αυτό δεσμεύει και εισάγει το  $\text{CO}_2$  στον κύκλο του Κάλβιν) διαφοροποιείται ανάμεσα στα φύκη. Δύο είναι οι κύριες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το rubisco και ποικίλλουν ανάμεσα στα φύκη, η **εξειδίκευση** του ενζύμου που είναι ο λόγος της επιλεκτικότητάς του ως προς το  $\text{CO}_2$  έναντι του  $\text{O}_2$  (20-280) και το **τάχος κατάλυσης** ( $K_{cat}$ ) όταν το υπόστρωμα είναι άφθονο (σε κορεσμό). Για παράδειγμα αναφέρουμε ότι τα ροδοφύκη, τα απτόφυτα, τα κρυπτόφυτα και τα διάτομα μεταξύ άλλων, παρουσιάζουν υψηλή εξειδίκευση του rubisco για  $\text{CO}_2$  ενώ τα κυανοβακτήρια χαμηλή.



Σχήμα 2.38. Το σύστημα του διοξειδίου του άνθρακα συναρτημένη του pH.

Γενικώς το rubisco ως ένζυμο, χαρακτηρίζεται από μια εκπληκτικά χαμηλή συνάφεια για το CO<sub>2</sub> (το υπόστρωμά του) πιθανώς λόγω του ό,τι εξελίχθηκε στην αρχαία ατμόσφαιρα η οποία είχε πολύ υψηλότερα επίπεδα CO<sub>2</sub> συγκρινόμενη με τη σημερινή. Η σταθερά του **Michaelis-Menten** (**K<sub>m</sub>**) εκφράζει τη συγκέντρωση του υποστρώματος που χρειάζεται για να επιτευχθεί το ήμισυ της μέγιστης ταχύτητας αντίδρασης (δηλ. Το 50 % της μέγιστης ταχύτητας). Στα φυτά η K<sub>m</sub> (CO<sub>2</sub>) του rubisco κυμαίνεται μεταξύ 15 και 25 μM, ενώ στα κυανοβακτήρια με τη χαμηλή συνάφεια του rubisco τους για CO<sub>2</sub>, η K<sub>m</sub> (CO<sub>2</sub>) είναι μεγαλύτερη των 200 μM (χρειάζονται μεγαλύτερη συγκέντρωση CO<sub>2</sub> για να επιτύχουν παρόμοιους με τα φυτά ρυθμούς κατάλυσης). Και για να γίνει αυτή η δυσκολία τους περισσότερο κατανοητή, αρκεί να αναφέρουμε ό,τι η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο νερό που βρίσκεται σε ισορροπία με τον αέρα μόλις που φθάνει τα 10 μM. Άρα το rubisco σε αυτές τις συνθήκες εργάζεται στο 30 % περίπου της δυναμικότητάς του. Η κατάσταση δυσκολεύει ακόμα περισσότερο λόγω της ανταγωνιστικότητας του O<sub>2</sub> προς το CO<sub>2</sub> ως υποστρώματα του rubisco. Αυτός είναι και ο λόγος που τα φυτά περιέχουν τόσο μεγάλη ποσότητα rubisco και τα φύκη έχουν εξελίξει κυτταρικές κατασκευές (**καρβοξυσώματα** στα κυανοβακτήρια, **πυρηνοειδή** στα ευκαρυωτικά φύκη-Σχήματα 2.39 & 2.40) όπου περιορίζουν ικανές ποσότητες rubisco μαζί με CO<sub>2</sub> για να γίνει αποτελεσματικότερη η δέσμευση του ανόργανου άνθρακα (μην ξεχνάμε, το rubisco είναι το ένζυμο και το CO<sub>2</sub> το υπόστρωμά του).

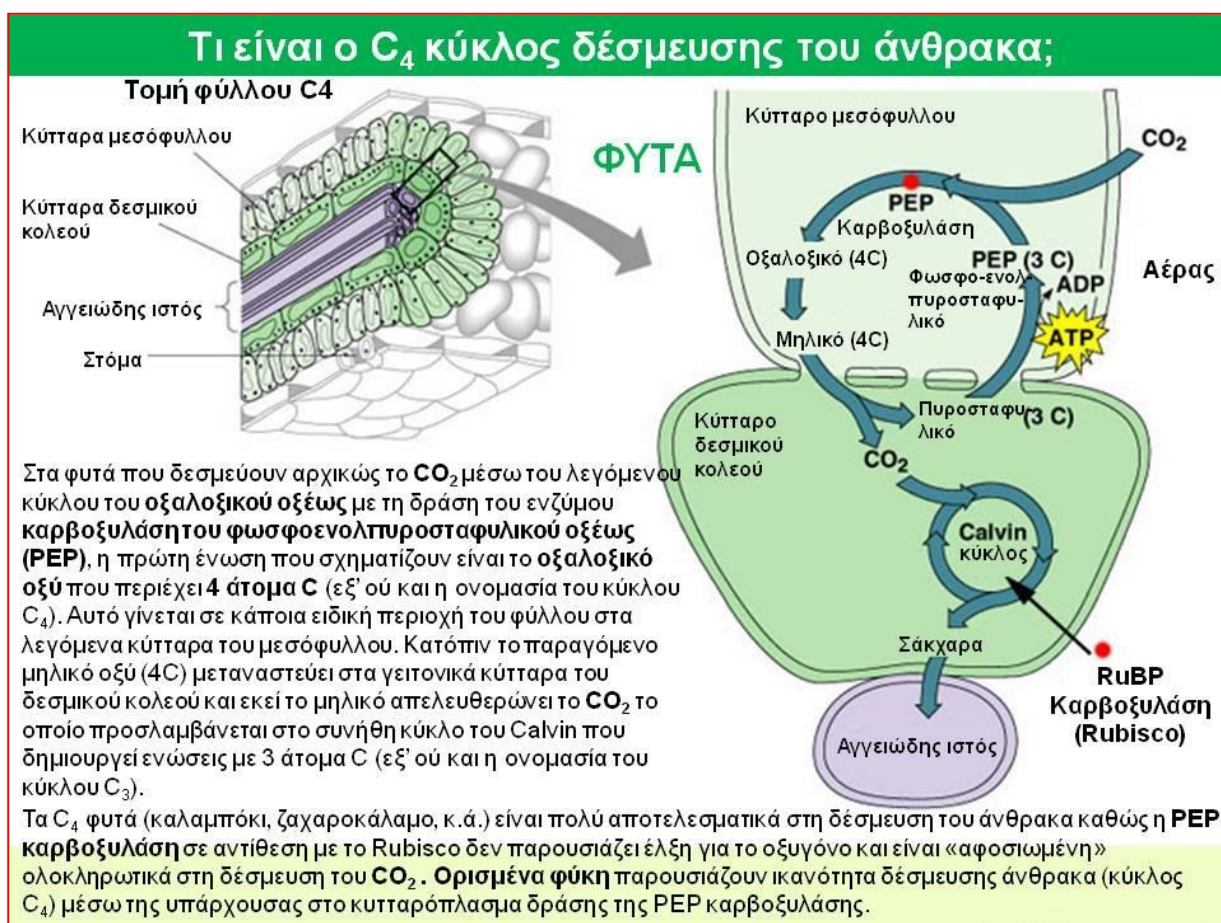


Σχήμα 2.39. **A-B-C-D-E**: Ηλεκτρονιομικρογραφία **καρβοξυσωμάτων** και άλλων οργανομορφωμάτων του κυανοβακτηρίου *Cyanothese*. **C**: **καρβοξυσώματα**, **T**: Θυλακοειδείς μεμβράνες, **L**: Λιπιδικά σωμάτια, **G**: Κοκκία γλυκογόνου, **Cy**: Κοκκία κυανοφυκίνης, **P**: Πολυφωσφορικά σωμάτια, (από: Liberton, Austin, Berg & Pakrasi-2011). **F**: Η πολυεδρική δομή του καρβοξυσώματος σε σχηματική αναπαράσταση. **G**: Η επιλεκτική διαπερατότητα του πρωτεϊνικού καλύμματος του καρβοξυσώματος ως προς τα CO<sub>2</sub> και HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, μόνο το HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> περνά.





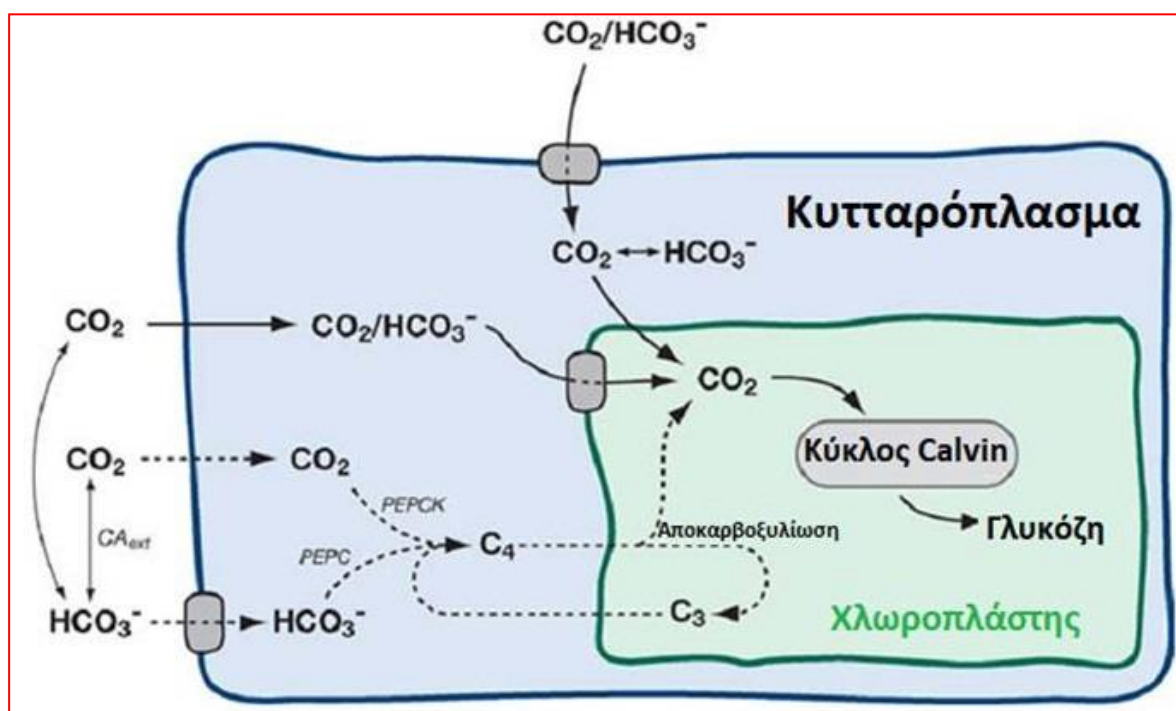
Σχήμα 2.40. Τεχνητώς χρωματισμένη τομή φυκικού κυττάρου για να δειχθεί το ευμέγεθες πυρηνοειδές εντός του χλωροπλάστη. Χαρακτηριστικά τα συσσωματώματα αμύλου π'ερίξ του πυρηνοειδούς. Το πυρηνοειδές δεν περιβάλλεται από μεμβράνη. Στο πυρηνοειδές συγκεντρώνεται μεγάλη ποσότητα RuBisCO.



Σχήμα 2.41. Η πλέον χαρακτηριστική προσαρμογή για να συλληφθεί όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερα μεγάλη ποσότητα  $\text{CO}_2$  είναι αυτή των λεγόμενων C<sub>4</sub> φυτών. Αξίζει να μελετηθεί στο παραπάνω σχήμα αν και ένας τέτοιος μηχανισμός είναι σπάνιος στα φύκη.



Στην ατμόσφαιρα όπου το ποσοστό του  $O_2$  είναι 21 % και του  $CO_2$   $\sim 0,035$  %, η ανταγωνιστικότητα του  $O_2$  προς το  $CO_2$  καταλήγει για τα φυτά σε «κατάληψη» από το  $O_2$  του 30 % περίπου των αντιδράσεων κατάλυσης του rubisco (φωτοαναπνοή). Ως αντίδραση σε αυτή τη δυσμενή κατάσταση αρκετοί φωτοσυνθετικοί οργανισμοί ανέπτυξαν τρόπους για να αυξήσουν το επίπεδο του  $CO_2$  γύρω από τις εστίες του rubisco. Αυτό συντελεί στην αύξηση της πρόσληψης  $CO_2$  και σε μείωση της ασύμφορης οξυγονοπρόσληψης. Κάτι τέτοιο βρίσκει το αντιπροσωπευτικότερο παράδειγμα στα λεγόμενα  $C_4$  φυτά (π.χ. ζαχαροκάλαμο, καλαμπόκι, κ.ά) όπου ειδικά κύτταρα προσλαμβάνουν και ενσωματώνουν το  $CO_2$  με ένζυμο (καρβοξυλάση του φωσφοενολπυροσταφυλικού) που δεν έχει καθόλου συνάφεια για  $O_2$  και κατόπιν η προκύπτουσα χημική ένωση (μηλικό οξύ με 4 άτομα άνθρακα) μεταφέρεται σε άλλα εσωτέρα κύτταρα όπου το μηλικό διασπάται σε πυροσταφυλικό και  $CO_2$  το οποίο εισέρχεται στον κύκλο του Κάλβιν (Σχήμα 2.41). Κάτι τέτοιο βέβαια δεν μπορεί για δομικούς λόγους να υπάρξει στα φύκη (τουλάχιστον στην πλειονότητά τους-Σχήμα 2.42) και ως εξ' αυτού έχουν αναπτύξει μηχανισμούς συγκέντρωσης του  $CO_2$  στο εσωτερικό του κυττάρου τους.

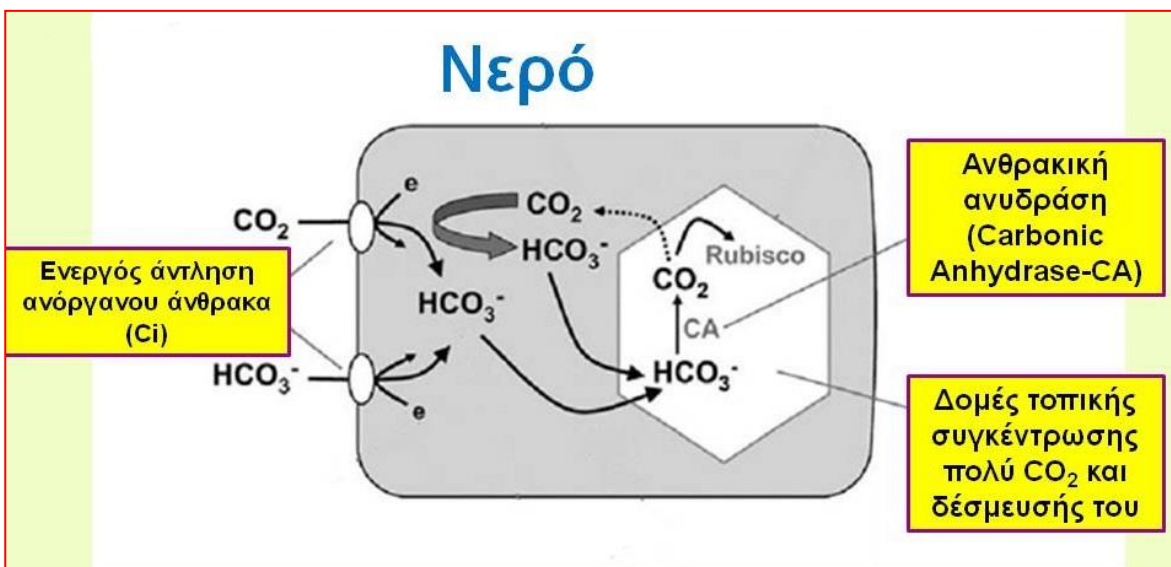


Σχήμα 2.42. Γενική συνοπτική άποψη με τον οποίο τα φύκη συγκεντρώνουν  $CO_2$  στο χλωροπλάστη συμπεριλαμβανομένης και της εναλλακτικής περίπτωσης του κύκλου του οξαλοξικού οξέως (PEPC-PEPC=καρβοξυλάση του φωσφοενολπυροσταφυλικού οξέως, CA=ανθρακική ανυδράση).

Αυτό λοιπόν που επιδιώκουν όλα τα φύκη είναι η αύξηση της παροχής  $CO_2$  στο rubisco (Σχήμα 2.43). Αυτό επιτυγχάνεται με τους **μηχανισμούς συγκέντρωσης άνθρακα** (Carbon Concentrating Mechanisms-**CCMs**). Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν ποικιλία μέσων και μεθόδων όπως: μεταφορείς ανόργανου άνθρακα της κυτταρικής μεμβράνης, διευκόλυνση

με ενασβέστωση, το ένζυμο ανθρακική ανυδράση και εξειδικευμένες κυτταρικές δομές (π.χ. υπεροξεισωμάτια).

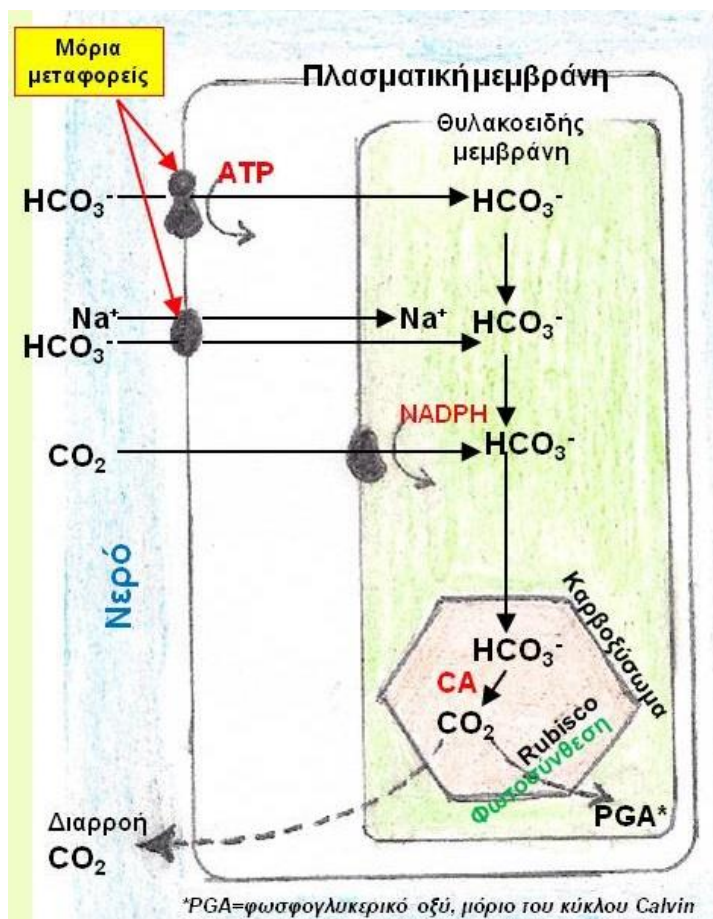
Ομως γεννάται ένα άλλο πρόβλημα για όλους τους φωτοσυνθέτες που συγκεντρώνουν  $\text{CO}_2$  και αυτό έγκειται στο ότι αυτό το μόριο μπορεί εύκολα να διαχέεται διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών. Πως μπορούν λοιπόν να περιορίσουν στη θέση που πρέπει μια τέτοια «γλιστερή» ουσία που με προσπάθεια συγκέντρωσαν; Στα  $\text{C}_4$  φυτά υπάρχει το κυτταρικό τοίχωμα και πέριξ αυτού άλλα κύτταρα που δημιουργούν τον αναγκαίο περικλεισμένο χώρο. Στα μικροφύκη όμως τα κύτταρά τους (ακόμα και στα αποικιακά είδη) διαβρέχονται ολοσχερώς από το νερό και δεν είναι εύκολο αφενός να εμποδίζουν το  $\text{CO}_2$  από το να διαφύγει και αφετέρου να διατηρούν πλήρη επαφή με το νερό για να μπορούν να προσλαμβάνουν άλλα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία (N, P, κ.λπ.). Τα μικροφύκη ξεπερνούν το πρόβλημα της απώλειας του  $\text{CO}_2$  (επαναδιάχυση πίσω προς το νερό), με το να συσσωρεύουν αντ' αυτού διττανθρακικά ιόντα ( $\text{HCO}_3^-$ ). Επειδή το διττανθρακικό ιόν είναι φορτισμένο μόριο (ión) διαχέεται διαμέσου των μεμβρανών πολύ λιγότερο απ' ό.τι το  $\text{CO}_2$ . Ομως επειδή το  $\text{CO}_2$  είναι η μορφή του άνθρακα που απαιτεί το rubisco, τα συσσωρευθέντα διττανθρακικά πρέπει να μετατραπούν σε  $\text{CO}_2$  για να γίνει η δέσμευση του άνθρακα στο rubisco.



Σχήμα 2.43. Συνοπτική παρουσίαση του μηχανισμού με τον οποίο τα φύκη επιλέγουν να συγκεντρώνουν ενδοκυτταρικώς διττανθρακικά ιόντα ( $\text{HCO}_3^-$ ) με σκοπό αυτά να μετατραπούν σε  $\text{CO}_2$  κοντά στις θέσεις συγκέντρωσης του rubisco (στο σχήμα καρβοξύσωμα κυανοβακτηρίου) το οποίο θα το δεσμεύσει άμεσα και δεν θα του επιτρέψει να διαφύγει με διάχυση πίσω στο κυτταρόπλασμα.

Για να επιτευχθούν όλα αυτά, τα φύκη συγκεντρώνουν το rubisco σε ειδικές κυτταρικές κατασκευές (καρβοξυσώματα στα κυανοβακτήρια, πυρηνοειδή στα υπόλοιπα φύκη ενώ στα φυτά κατανέμεται στο στρώμα του χλωροπλάστη) και αναγεννούν το  $\text{CO}_2$  σε αυτούς τους χώρους με τη βοήθεια του ενζύμου **ανθρακική ανυδράση** (Carbonic Anhydrase – **C.A.**). Συνεπώς σε αυτούς τους χώρους δημιουργείται μια τοπική υπεροχή στη συγκέντρωση του  $\text{CO}_2$  έναντι του  $\text{O}_2$  η οποία του δίνει «προτεραιότητα» για

την κατάληψη του κέντρου αντίδρασης του rubisco. Έτσι υπάρχει επάρκεια  $\text{CO}_2$  για να χρησιμοποιηθεί στη φωτοσύνθεση όσο και να μειωθεί η ποσότητά του από την παράλληλη τάση του να διαχέεται προς τα έξω. Όμως στα ευκαρυωτικά φύκη η κατάσταση συγκέντρωσης του rubisco μόνο στα πυρηνοειδή δεν είναι ο απόλυτος κανόνας. Αφενός πυρηνοειδή δεν υπάρχουν στα πλαστίδια όλων των φυκών ακόμη κι αν υπάρχουν σε αυτά τα φύκη μηχανισμοί CCM και αφετέρου η ποσότητα του rubisco στα πυρηνοειδή ποικίλλει. Από διάφορες μελέτες έχει βρεθεί ότι η συγκέντρωση της συνολικής ποσότητας του rubisco στο χλωροπλάστη ποικίλλει ανάμεσα σε αυτό που βρίσκεται συγκεντρωμένο στο πυρηνοειδές του και σε αυτό που είναι κατανεμημένο στο στρώμα, σε ποσοστά συγκέντρωσης στο πυρηνοειδές μεταξύ 50 και 99 %. Το ποσοστό εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Όταν υπάρχει αφθονία  $\text{CO}_2$  στο περιβάλλον νερό (π.χ. σε όξινα νερά), τότε το ποσοστό του χλωροπλαστικού rubisco στο πυρηνοειδές δεν ξεπερνά το 50 %. Αντιθέτως όταν υπάρχει μικρή συγκέντρωση  $\text{CO}_2$  τότε το rubisco στο πυρηνοειδές ξεπερνά το 90 % της συνολικής του ποσότητας στο χλωροπλάστη.



Σχήμα 2.44. Σχηματική αναπαράσταση των μεμβρανών που παρεμβάλλονται μεταξύ του εξωκυτταρικού νερού και του εσωτερικού του κυανοβακτηριακού καρβοξυσώματος όπου βρίσκεται το rubisco, για να δειχθεί η ποικιλία των μεταφορικών οδών εισόδου και συγκέντρωσης των διττανθρακικών ιόντων και του διοξειδίου του άνθρακα με σκοπό την αποτελεσματική δέσμευσή του από το rubisco.

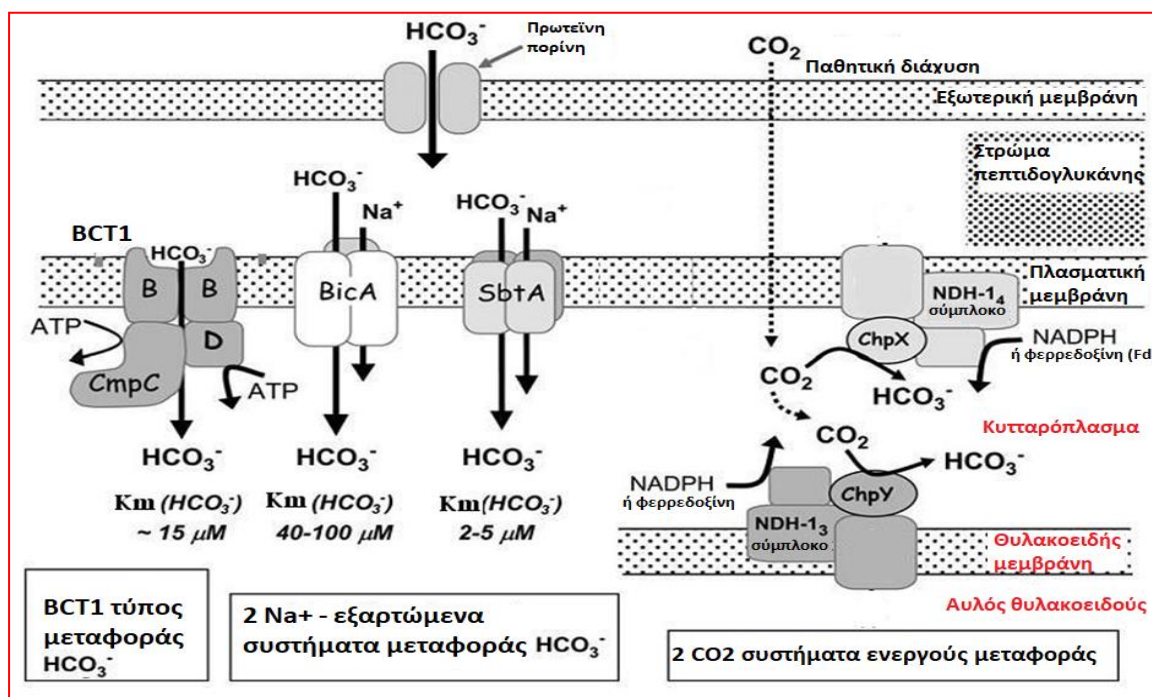
### Συγκέντρωση άνθρακα από κυανοβακτήρια (Σχήμα 2.44)

Το ένζυμο rubisco των κυανοβακτηρίων έχει χαμηλή εξειδίκευση για  $\text{CO}_2$  συνεπώς έπρεπε να αναπτύξουν έντονους μηχανισμούς συγκέντρωσης άνθρακα. Η βασική επιδίωξη του κυανοβακτηριακού κυττάρου είναι να παγιδεύσει τον όποιο άνθρακα διέλθει από την πλασματική του μεμβράνη εντός του κυττάρου του και κατόπιν να τον χρησιμοποιήσει στον κύκλο του



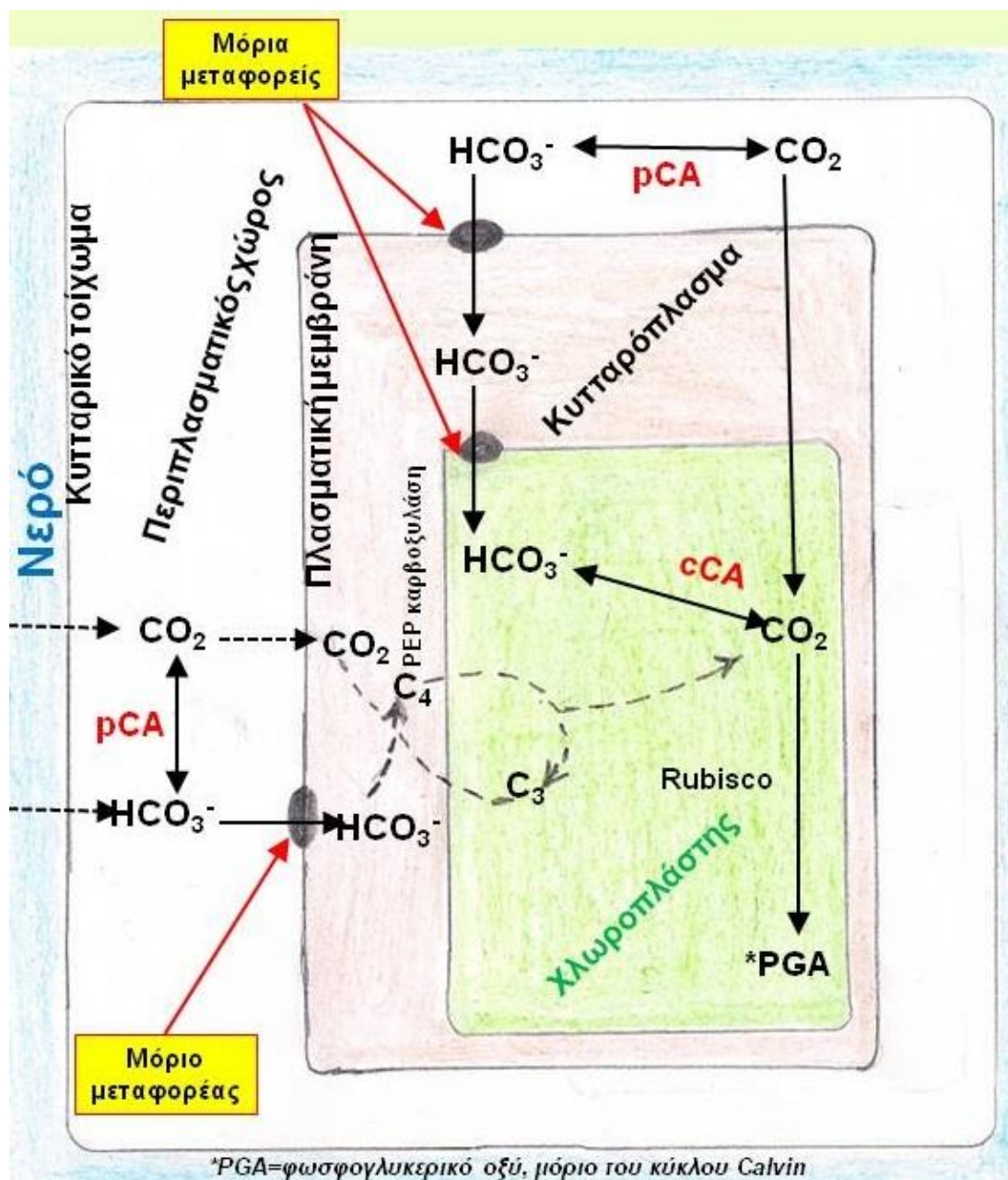
Κάλβιν. Η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται από τα εξής στάδια (όχι κατ' ανάγκη με τη σειρά):

1. Αν υπάρχει άφθονο  $\text{CO}_2$  στο νερό τότε αυτό μπορεί να διαχυθεί διά μέσου της κυτταρικής μεμβράνης και κατόπιν να εισέλθει και στο εσωτερικό της θυλακοειδούς μεμβράνης μετατρέπόμενο όμως πρώτα κατά τη διέλευσή του με κατανάλωση ενός μορίου  $\text{NADPH}$  σε διττανθρακικό ιόν ( $\text{HCO}_3^-$ ). Και είναι πολύ βασικό για το  $\text{CO}_2$  να μετατραπεί σε διττανθρακικό ιόν προκειμένου να αποφευχθεί η πιθανότητα να ξαναδιαχυθεί πίσω στο νερό.
2. Τα διττανθρακικά ως ιόντα δεν μπορούν να διαπεράσουν αυθόρμητα (με διάχυση) τις κυτταρικές μεμβράνες. Συνεπώς τα διττανθρακικά που βρίσκονται στο εξωκυτταρικό υγρό με κάποιο άλλο ενεργητικό τρόπο πρέπει να εισέλθουν στο κύτταρο. Αυτό γίνεται με ειδικούς πρωτεϊνικούς υποδοχείς-μεταφορείς στην κυτταρική μεμβράνη οι οποίοι δεσμεύουν το διττανθρακικό ιόν από το εξωτερικό νερό και άλλος με κατανάλωση  $\text{ATP}$  και άλλος με παράλληλη μεταφορά ενός μονοσθενούς θετικού ιόντος ( $\text{Na}^+$ ), το μεταφέρουν εντός (Σχήμα 2.45).
3. Τα διττανθρακικά ιόντα (προερχόμενα τόσο από την αναγωγή του  $\text{CO}_2$  όσο και απ' αυτά που εισήλθαν ως τέτοια) παραμένουν «παγιδευμένα» μέσα στο κύτταρο, όπου με τη δράση του ενζύμου **ανθρακική ανυδράση** στα **καρβοξυσώματα** (πρωτεϊνικές πολυεδρικές κατασκευές περιβαλλόμενες από πρωτεϊνική θήκη) μετατρέπονται με ταχύ ρυθμό σε  $\text{CO}_2$  και παραλαμβάνονται από το rubisco για να μετατραπούν σε σάκχαρο στον κύκλο του Κάλβιν. Το  $\text{CO}_2$  είναι η μόνη μορφή ανόργανου άνθρακα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον κύκλο του Κάλβιν.



Σχήμα 2.45. Πιο αναλυτική σε σχέση με το Σχήμα 2.44 σχηματική παράσταση των μεταφορέων που εμπλέκονται στις μετακινήσεις των  $\text{CO}_2$  και  $\text{HCO}_3^-$  διά των μεμβρανών στα κυανοβακτήρια.





Σχήμα 2.46. Σχηματική αναπαράσταση των μεμβρανών που παρεμβάλλονται μεταξύ του εξωκυτταρικού νερού και του εσωτερικού του χλωροπλάστη ευκαρυωτικού φύκου όπου βρίσκεται το rubisco, για να δειχθεί η ποικιλία των μεταφορικών οδών εισόδου και συγκέντρωσης των διττανθρακικών ιόντων και του διοξειδίου του άνθρακα με σκοπό την αποτελεσματική δέσμευσή του από το rubisco (pCA= περιπλασματική ανθρακική ανυδράση, cCA=χλωροπλαστική ανθρακική ανυδράση).

### Συγκέντρωση άνθρακα από ευκαρυωτικά φύκη (Σχήμα 2.46)

Στα ευκαρυωτικά φύκη απαντάται ποικιλία μηχανισμών για να αποκτηθεί το CO<sub>2</sub> που χρειάζονται για τη φωτοσύνθεσή τους. Η διαφορά τους με τα κυανοβακτήρια έγκειται πρωταρχικώς στο ό,τι το CO<sub>2</sub> ή τα διττανθρακικά ιόντα για να εισέλθουν στο κύτταρο και να φθάσουν να δεσμευθούν από το rubisco, πρέπει να διασχίσουν 3 μεμβράνες (πλασματική, χλωροπλάστη, θυλακοειδούς-Σχήμα 2.46) έναντι 2 των κυανοβακτηρίων (πλασματική,

θυλακοειδούς). Οι κυριότεροι μηχανισμοί CCM των ευκαρυωτικών φυκών είναι:

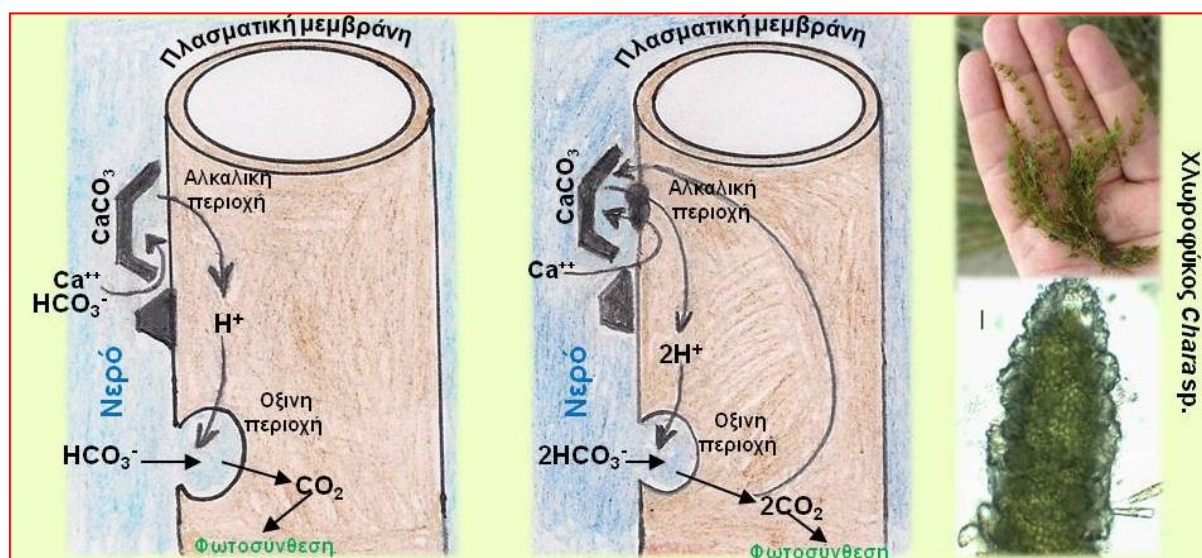
1. Πολλά φύκη εκκρίνουν ανθρακική ανυδράση (C.A.) στον περιπλασματικό χώρο μεταξύ της πλασματικής μεμβράνης και του κυτταρικού τοιχώματος. Η C.A. καταλύει τη μετατροπή των διττανθρακικών ιόντων σε CO<sub>2</sub> το οποίο κατόπιν διαχέεται εντός του κυττάρου και δεσμεύεται από το rubisco στους χλωροπλάστες.
2. Όλα τα φύκη μεταφέρουν με ενεργό μεταφορά διττανθρακικά ιόντα εντός του κυττάρου. Η ενεργός μεταφορά γίνεται αρχικά με πλασμαμεμβρανικούς πρωτεϊνικούς μεταφορείς για να εισέλθει το διττανθρακικό ιόν από τον περιπλασματικό χώρο στο κυτταρόπλασμα και κατόπιν με χλωροπλαστομεμβρανικούς μεταφορείς για να μεταφερθεί από το κυτταρόπλασμα στο στρώμα του χλωροπλάστη. Εκεί με τη δράση της C.A. μετατρέπεται σε CO<sub>2</sub> για να δεσμευτεί από το rubisco.
3. Ορισμένα φύκη παρέχουν ενδείξεις ότι το διαχεόμενο εντός του κυτταροπλάσματος CO<sub>2</sub> ενσωματώνεται πρώτα σε αντιδράσεις παρόμοιες με τα C4 φυτά και κατόπιν αποδίδεται ξανά ως CO<sub>2</sub> εντός του χλωροπλάστη για να δεσμευτεί από το rubisco.
4. Πολλά φύκη ακολουθούν ένα πολυπλοκότερο τρόπο με τον οποίο μετατρέπουν τα εξωκυτταρικά διττανθρακικά ιόντα (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) σε CO<sub>2</sub> το οποίο κατόπιν διαχέεται εντός του πρωτοπλάσματος και δεσμεύεται από το rubisco. Ο τρόπος αυτός είναι πολυδιάστατος ανάλογα με το είδος του φύκου αλλά έχει ως κοινά γνωρίσματα την **ενασβέστωση** και την εξαγωγή από το πρωτόπλασμα **πρωτονίων** (H<sup>+</sup>) (Σχήματα 2.48 & 2.49). Με την ενασβέστωση παράγονται εναποθέσεις ανθρακικού ασβεστίου (CaCO<sub>3</sub>) στην επιφάνεια του κυττάρου (υπολογίζεται ότι το 10 % περίπου των φυκών ενασβεστώνεται). Η όλη διαδικασία γενικώς και συνοπτικώς συνίσταται στην έκκριση πρωτονίων από το κύτταρο και την αντίδρασή τους με τα HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> για να παραχθεί CO<sub>2</sub> το οποίο εισέρχεται εύκολα στο κύτταρο για να δεσμευθεί από το rubisco. Τα πρωτόνια που εξήγαγε το κύτταρο τα είχε πρωτύτερα αποκτήσει από το εξωτερικό μέσον δημιουργώντας έτσι τοπικές αλκαλικές ζώνες όπου ιόντα ασβεστίου (Ca<sup>++</sup>) αντιδρούν είτε με μέρος του CO<sub>2</sub> που διέφυγε της δέσμευσης του rubisco και επαναδιαχύθηκε έξω, είτε με ιόντα HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> τα οποία στο αλκαλικό μικροπεριβάλλον μετατρέπονται σε CO<sub>2</sub>. Το CO<sub>2</sub> καταλήγει να αντιδράσει με τα ιόντα ασβεστίου και να δημιουργήσει την εξωκυτταρική «κρούστα» του CaCO<sub>3</sub> (ενασβέστωση). Τα ιόντα ασβεστίου στα περισσότερα φύκη μεταφέρονται με ενεργό μεταφορά εντός του κυττάρου και κατόπιν είτε εξάγονται στον εξωκυττάριο χώρο ενασβέστωσης (π.χ. *Chara*, κοραλλινοειδή ροδοφύκη), είτε δημιουργούν ενασβέστωση εντός του κυττάρου η οποία κατόπιν ως φολλίδα θα μετακινηθεί στο εξωτερικό του (π.χ. κοκκολιθοφόρα φύκη-Σχήμα 2.47). Σε κάθε περίπτωση πάντως η μεταφορά των Ca<sup>++</sup> διά μέσου της μεμβράνης συνδέεται με έξοδο πρωτονίων (H<sup>+</sup>) που θα αντιδράσουν με τα διττανθρακικά και θα παραχθεί CO<sub>2</sub>. Δηλαδή ο



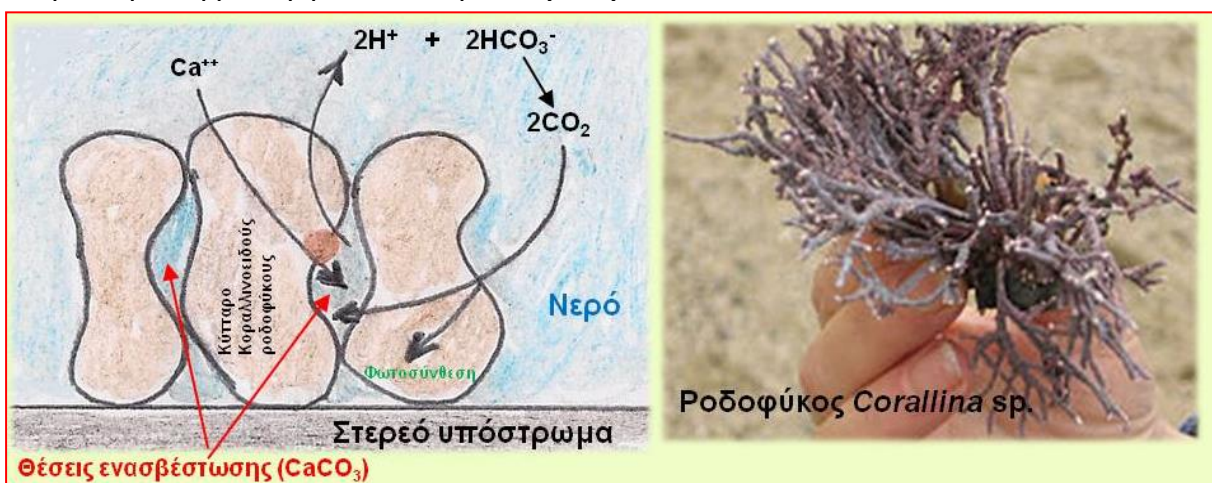


CO<sub>2</sub>. Από το ανθρακικό, η μετατροπή του σε διπτανθρακικό (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) και κατόπιν σε ανθρακικό ιόν (CO<sub>3</sub><sup>-</sup>) είναι πρακτικά άμεση και το ποιά μορφή θα επικρατήσει εξαρτάται από το pH.

Όταν το CO<sub>2</sub> μετατραπεί σε ανθρακικό οξύ και το ανθρακικό σε διπτανθρακικά ιόντα, δημιουργείται μεγάλο απόθεμα διπτανθρακικών ιόντων στο νερό. Δεν είναι υπερβολή να θεωρήσουμε τους ωκεανούς ως «αποθήκες διπτανθρακικών» καθώς αυτά τα ιόντα σε pH 8,2 (τυπική τιμή των ωκεανών) είναι περί τις 200 φορές περισσότερα από την ποσότητα του CO<sub>2</sub>. Όμως για τους φωτοσυνθέτες η χρήσιμη μορφή άνθρακα είναι αυτή του CO<sub>2</sub>. Για να αντλήσουν λοιπόν CO<sub>2</sub> από το απόθεμα των HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> θα πρέπει αυτά να μετατραπούν ξανά, μέσω ανθρακικού οξέως, σε CO<sub>2</sub>. Όπως όμως αναφέρθηκε παραπάνω, η ταχύτητα της αντίδρασης CO<sub>2</sub> προς H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (και το αντίστροφο) είναι πολύ αργή. Εδώ εισέρχεται ο ευεργετικός ρόλος του ενζύμου ανθρακική ανυδράση (Carbonic Anhydrase-CA) η οποία καταλύει αυτή την αντίδραση (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε CO<sub>2</sub>) 10.000.000 φορές ταχύτερα (πρακτικά σε μηδενικό χρόνο) απ' ό,τι στο φυσικό νερό. Κάθε μόριο ανθρακικής ανυδράσης αντιδρά με 600.000 μόρια ανά δευτερόλεπτο. Έτσι τα κύτταρα λύνουν το πρόβλημα της χρησιμοποίησης του HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> για τη φωτοσύνθεση.



Σχήμα 2.48. Η ενασβέστωση στα χλωροφύκη που χρησιμεύει και ως μηχανισμός συγκέντρωσης ανόργανου άνθρακα (CO<sub>2</sub>).

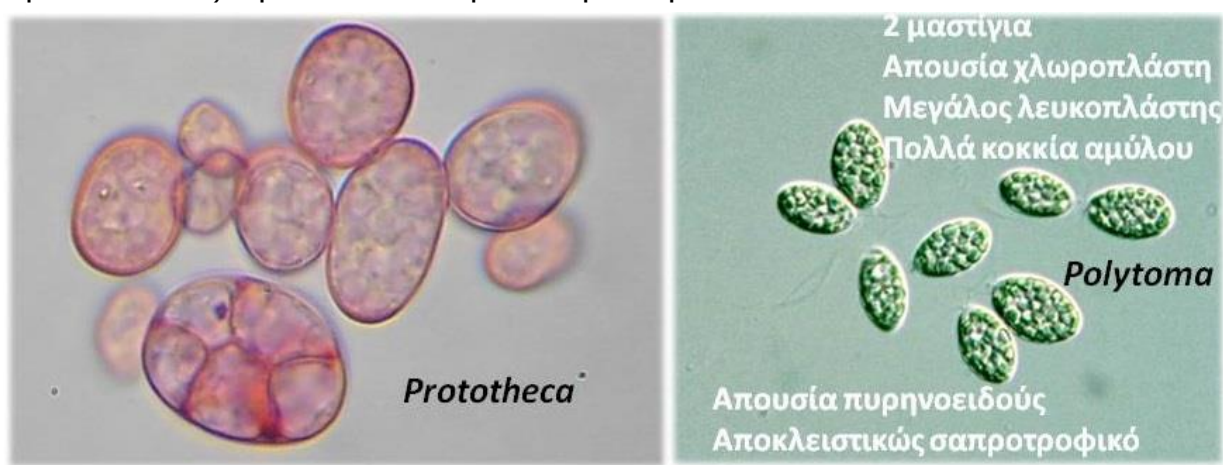


Σχήμα 2.49. Η ενασβέστωση στα ροδοφύκη που χρησιμεύει και ως μηχανισμός συγκέντρωσης ανόργανου άνθρακα (CO<sub>2</sub>).



### Δυνατότητα πρόσληψης οργανικού άνθρακα από τα φύκη

Εκτός από τον ανόργανο άνθρακα που κατά πως αναλύθηκε στα παραπάνω χαρακτηρίζει την αυτοτροφία των φυκών, αρκετά φύκη μπορούν και χρησιμοποιούν είτε συνεχώς είτε περιστασιακά και άνθρακα που βρίσκεται σε εξωγενή οργανικά μόρια (π.χ. σάκχαρα). Όταν ο οργανικός άνθρακας που καταναλώνουν βρίσκεται σε διαλυμένη οργανική μορφή τα φύκη αυτά ονομάζονται **ωσμώτροφα** ενώ όταν τον προσλαμβάνουν ως σωματίδια οργανικού υλικού ονομάζονται **φαγότροφα**. Χαρακτηριστικό παράδειγμα (Σχήμα 2.50) μη φωτοσυνθετικών ωσμοτρόφων φυκών (υποχρεωτικώς ετερότροφα) είναι τα χλωροφύκη *Prototheca* και *Polytoma* και το διάτομο *Nitzschia alba*. Μάλιστα το μη χλωροφυλούχο (και φυσικά μη φωτοσυνθετικό) κοσμοπολιτικό (στο χώμα και σε λύματα) *Prototheca* έχει εξελιχθεί σε σαπροφυτικό παράσιτο των θηλαστικών και του ανθρώπου προκαλώντας την ασθένεια πρωτοθήκωση.



Σχήμα 2.50. Χαρακτηριστικά είδη ωσμοτρόφων χλωροφυκών.

Από τα φωτοσυνθετικά είδη φυκών υπάρχουν πολλά που παρουσιάζουν ποικιλία τρόπων πρόσληψης και οργανικού άνθρακα (εκτός του ανόργανου- $\text{CO}_2$ ), δηλαδή είναι **προαιρετικώς ωσμώτροφα**. Η αιτία που προκαλεί την πρόσληψη οργανικού άνθρακα, ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται, η μορφή του προσλαμβανόμενου άνθρακα, η χρησιμοποίησή του εντός του κυττάρου και γενικώς η διαδικασία πρόσληψής του αποδεικνύεται από μελέτες ότι είναι ένα φαινόμενο ανάμεσα στα φύκη πολύ πιο δεδομένο απ' ό,τι ενομιζέτο. Διακρίνονται γενικώς ως προς την ετεροτροφία τους (υποχρεωτική ή προαιρετική) στις εξής χαρακτηριστικές περιπτώσεις (Σχήμα 2.51):

A) Ωσμώτροφα μόνο παρουσία φωτός. Παραδείγματα: Το διάτομο *Cocconeis* και το χλωροφύκος *Chlorella*.

B) Ωσμώτροφα με φως ή απουσία φωτός. Παραδείγματα: Τα διάτομα *Navicula*, *Cyclotella* και το μονοκύτταρο ροδοφύκος *Galdieria sulphuraria*.

Γ) Ωσμώτροφα με φως και μόνο σε συνθήκες περιορισμένου  $\text{CO}_2$ .  
Παραδείγματα: Το χλωροφύκος *Coleochaete*.

Δ) Φαγότροφα σε ποικίλες συνθήκες. Παραδείγματα: Το κρυπτοφύκος *Rhodomonas* (Σχήμα 2.52).



Σχήμα 2.51. Χαρακτηριστικά είδη ωσμοτρόφων φυκών (βλ. κείμενο).



Σχήμα 2.52. Ένα σπάνιο στιγμιότυπο φαγοτροφίας φύκους. Αποτυπώνεται ένα κύτταρο του κρυπτοφύκους *Rhodomonas salina* να "καταπίνει" ένα μικρότερου μεγέθους κύτταρο του ίδιου είδους.

Πολλά φύκη (π.χ. *Chlorella*, διάτομα *Navicula*, *Phaeodactylum*, *Nitzschia*, κ.ά.) είναι πραγματικά **μικτότροφα** (ταυτόχρονα αυτότροφα και ετερότροφα) σε κατάλληλες συνθήκες καλλιέργειας. Κατά τη μικτοτροφία που συμβαίνει παρουσία φωτός και οργανικού άνθρακα, η κυτταρική αναπνοή και η φωτοσύνθεση λειτουργούν ταυτόχρονα συμβάλλοντας έτσι σε μεγαλύτερη αύξηση της καλλιεργούμενης φυκομάζας (παρά αν το φύκος

εξαρτιόταν μόνο από τη γλυκόζη που παρήγαγε η φωτοσύνθεσή του). Το κύριο μόριο το οποίο προσλαμβάνουν όλα τα παραπάνω φύκη είναι η **γλυκόζη** μέσω ειδικών μεμβρανικών τους υποδοχέων-μεταφορέων. Εκτός από τη γλυκόζη όμως μπορούν να εκμεταλλευθούν και να αυξηθούν και σε νερό που περιέχει άλλες οργανικές ουσίες όπως π.χ. η γλυκερίνη, το οξικό οξύ ή η φρουκτόζη. Το ό,τι τα φύκη έχουν αναπτύξει τέτοιους μηχανισμούς δεν πρέπει να αποτελεί έκπληξη αν αναλογιστούμε τους ετερότροφους προγόνους από τους οποίους εξελίχθηκαν τα αρτίγονα φωτοσυνθετικά φύκη. Από την άποψη της εκμετάλλευσης της ωσμωτροφίας των φυκών ανοίγονται πολλές δυνατότητες καθώς καλά μελετημένα μικροφύκη όπως η *Chlorella* μπορούν να αναπτυχθούν σε νερά έμπορτα οργανικών ουσιών (π.χ. απόβλητα εργοστασίων σακχάρων) και να συμβάλλουν στην απορρύπανσή τους αφενός αλλά και στην μεγάλη παραγωγή βιομάζας *Chlorella* με τις τόσες εφαρμογές της (τροφή, πρόσθετα, βιοκαύσιμα).

Τα φύκη όπως τα κυανοβακτήρια και τα φυτά, είτε φωτοσυνθέτοντας (κυρίως), είτε με ετεροτροφία (ενίοτε) αποκτούν τον αναγκαίο άνθρακα. Όμως για να καλύψουν πλήρως τις μεταβολικές τους ανάγκες για συντήρηση και αύξηση χρειάζονται και άλλα στοιχεία όπως φώσφορο και άζωτο (κυρίως) και σε μικρότερο βαθμό πλήθος άλλων (σίδηρο, θείο, πυρίτιο, ασβέστιο, κάλιο, μαγνήσιο, κ.λπ.). Από τα παραπάνω τα πλέον απαιτούμενα και σε μεγαλύτερες ποσότητες είναι το άζωτο ο φώσφορος και ο σίδηρος. Τα φύκη προσλαμβάνουν αυτά τα στοιχεία (συνήθως υπό τη μορφή ιόντων) μέσω ειδικών πρωτεϊνικών μεταφορέων που υπάρχουν στην κυτταρική τους μεμβράνη. Για να μπορέσουν τα φύκη να αυξήσουν τον πληθυσμό τους πρέπει να υπάρχουν επαρκώς διαλυμένα στο νερό όλα τα θρεπτικά στοιχεία. Αν σε συνθήκες άφθονου φωτός κάποιο από αυτά είναι περιορισμένης ποσότητας και τα άλλα αφθονούν, τότε αυτό το σε έλλειψη θρεπτικό στοιχείο δρα ως περιοριστικός παράγοντας στην αύξηση των φυκών ανεξαρτήτως του αν τα υπόλοιπα βρίσκονται ακόμα και σε υπεραφθονία. Τα φύκη διαφέρουν ως προς τις ελάχιστες απαιτήσεις τους σε θρεπτικά στοιχεία, όμως όταν υπάρχουν ευνοϊκές συνθήκες, δηλαδή επαρκές φως, κατάλληλη θερμοκρασία και αφθονία θρεπτικών, τότε συμβαίνουν οι λεγόμενες «**ανθίσεις**» φυκών (blooming) και τα νερά κατακλύζονται από υπερβολικές φυκικές μάζες. Αυτό το φαινόμενο (**ευτροφισμός**) συμβαίνει σε **ευτροφικά νερά** που έχουν εμπλουτιστεί με θρεπτικά στοιχεία, συνήθως λόγω των εκφορτίσεων σε αυτά από νερα με χημικά στοιχεία ανθρωπογενούς προέλευσης. Τα ευτροφικά νερά χαρακτηρίζονται από μεγάλους πληθυσμούς φυκών (και ενίοτε υδρόβιων φυτών) και χαμηλή ποικιλότητα ειδών. Το αντίθετο συμβαίνει στα **ολιγοτροφικά νερά** που χαρακτηρίζονται από διαυγή νερά, χαμηλή περιεκτικότητα σε θρεπτικά στοιχεία, μικρούς πληθυσμούς φυκών και μεγαλύτερη βιοποικιλότητα.

Μεταξύ των γλυκών και των αλμυρών νερών υπάρχουν διαφορές ως προς την ελάχιστη ποσότητα και το είδος του θρεπτικού στοιχείου που περιορίζει την αύξηση των διαφόρων ειδών φυκών. Δηλαδή σε άλλα στοιχεία υπάρχει συνήθως επάρκεια στα γλυκά νερά και άλλα είναι αυτά που υπάρχουν σε αφθονία στα αλμυρά νερά. Στα γλυκά νερά είναι

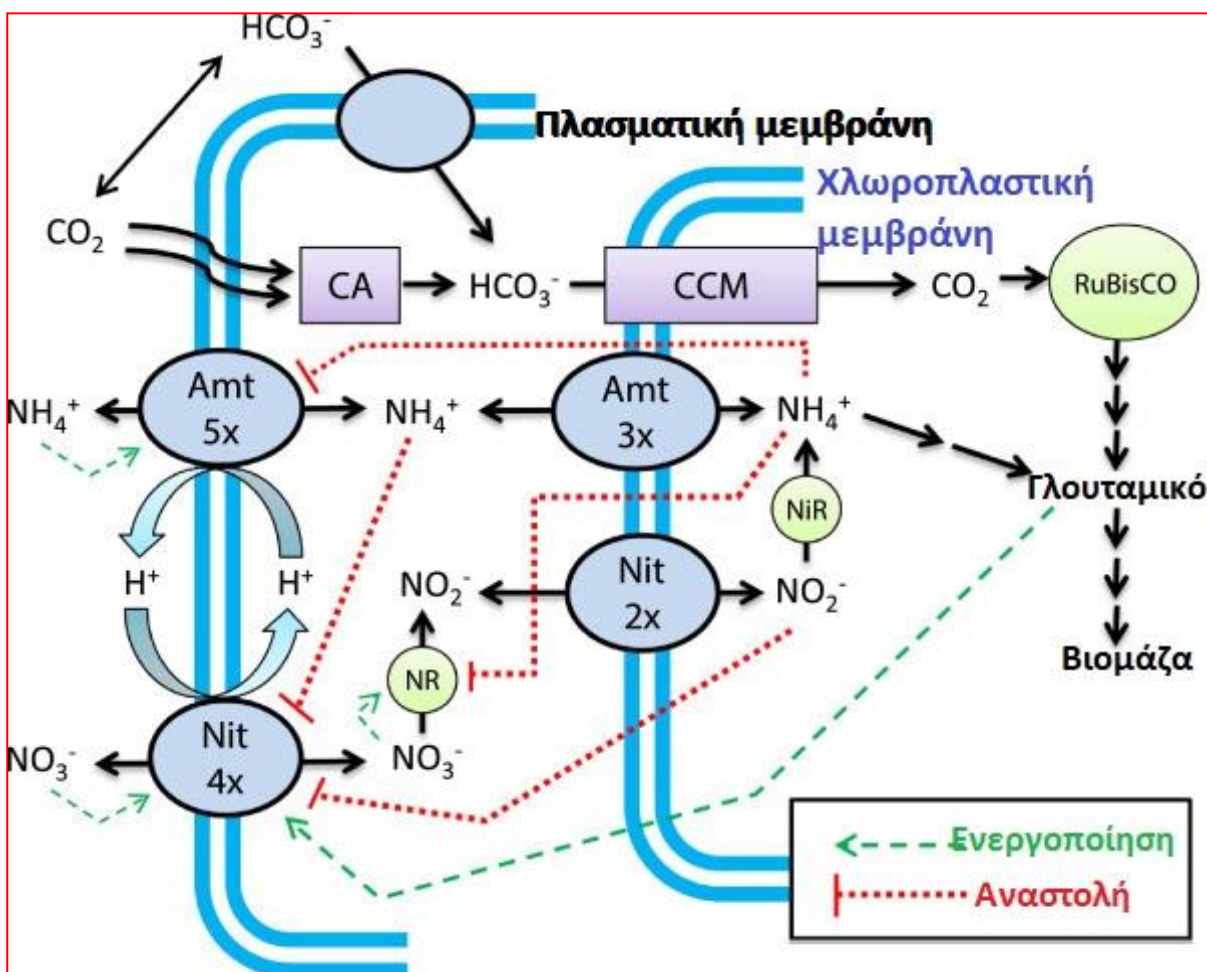
συνήθως ο φώσφορος στη μορφή των φωσφορικών ιόντων ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) που δρα περιοριστικά στην αύξηση των φυκών. Τα φωσφορικά ιόντα ενώνονται πολύ εύκολα με μονοσθενή θετικά ιόντα  $\text{Fe}_3^+$ ,  $\text{Al}_3^+$  και  $\text{Ca}_2^+$  σχηματίζοντας πολύ δυσδιάλυτα συμπλέγματα που παγιδεύονται στον πυθμένα των ολιγοτροφικών λιμνών. Ετσι παρόλο που το άζωτο μπορεί να αφθονεί σε τέτοια νερά ιδιαίτερα με τη δράση των αφθονούντων αζωτοδεσμευτικών κυανοβακτηρίων (μετατρέπουν το αέριο άζωτο- $\text{N}_2$  σε ιόν αμμωνίου- $\text{NH}_4^+$ ), ο παγιδευμένος στο ίζημα φώσφορος δρα περιοριστικά στην αύξηση του φυτοπλαγκτού. Αν οι λίμνες αυτές δεχθούν για διάφορες αιτίες εισροή θρεπτικών ουσιών με μεγάλο φορτίο φωσφόρου (εξ' αιτίας π.χ. ανθρωπογενών λυμάτων) τότε θα υπάρξει αρκετός διαλυμένος φώσφορος (πλέον αυτού που δεσμεύτηκε στο ίζημα) και τα φύκη θα εκμεταλλευθούν πλέον την αφθονία θρεπτικών ουσιών και θα αυξηθούν τάχιστα. Το ολιγοτροφικό περιβάλλον θα μεταμορφωθεί σε ευτροφικό (αντιστρέψιμη κατάσταση). Σε υπερβολικά ευτροφικές λίμνες όπου εισρέουν πολλά φωσφορικά (π.χ. κατάλοιπα απορρυπαντικών), ο φώσφορος είναι άφθονος και περιοριστικά θα δράσουν πλέον το άζωτο ή/και ο σίδηρος. Σε άλλες περιπτώσεις πάλι, αυτές των τροπικών ή των αλκαλικών λιμνών, τα πολλά ανθρακικά ιόντα ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ) συμβάλλουν στη δέσμευση των φωσφορικών ιόντων σε ανθρακικό απατίτη καθιστώντας τα απρόσιτα για τα φύκη και συνεπώς περιοριστικά για τη φυκική αύξηση. Αντίθετα όμως, σε όξινες λίμνες με  $\text{pH} < 5$ , τα διττανθρακικά είναι σχεδόν μηδενικά οπότε ο φώσφορος είτε βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία είτε όχι (ακόμα και αν και τα άλλα θρεπτικά βρίσκονται και αυτά σε αφθονία), δεν επηρεάζει την αύξηση των φυκών καθώς το κύριο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν τώρα είναι η μικρή διαθεσιμότητα του ίδιου του ανόργανου άνθρακα τον οποίο χρειάζονται να προσλάβουν υπό τη μορφή διττανθρακικού ιόντος (και με τη δράση της ανθρακικής ανυδράσης μετατρέπουν στη χρησιμοποιούμενη μορφή του  $\text{CO}_2$ ).

Στη θάλασσα η κατάσταση ως προς τη διαθεσιμότητα των βασικών θρεπτικών στοιχείων είναι πιο περίπλοκη. Στα παράκτια νερά των εύκρατων περιοχών η αύξηση των φυκών περιορίζεται κυρίως από τη διαθεσιμότητα του ενωμένου αζώτου (ως αμμώνιο- $\text{NH}_4^+$  ή νιτρικά ιόντα- $\text{NO}_3^-$ ). Ο σίδηρος (Fe) και τα θειικά ιόντα ( $\text{SO}_4^{--}$ ) διαδραματίζουν κομβικό ρόλο στη διαθεσιμότητα του αζώτου και του φωσφόρου. Σε γενική και πολύ απλοποιημένη θεώρηση η κατάσταση έχει ως εξής. Τα θαλάσσια νερά είναι πλούσια σε θειικά ιόντα τα οποία με τη δράση θειο-αναγωγικών βακτηρίων μετατρέπονται σε θειώδη ιόντα ( $\text{SO}_3^{--}$ ). Τα θειώδη ιόντα αντιδρούν πολύ εύκολα με το σίδηρο και δημιουργούν αδιάλυτο κατακρήμνισμα  $\text{FeS}$ , δηλαδή μειώνουν την περιεκτικότητα του διαλυμένου σιδήρου. Ο διαλυμένος σίδηρος είναι ένα στοιχείο που ενώνεται πολύ «πρόθυμα» με φωσφορικά ιόντα και δημιουργεί αδιάλυτα φωσφορικά κατακρήμνισματα. Άρα όταν μειώνεται η περιεκτικότητα του νερού σε διαλυμένο σίδηρο τόσο περισσότερα φωσφορικά ιόντα είναι διαθέσιμα σε διάλυση και άρα διαθέσιμα για τα φύκη. Από την άλλη όμως μεριά τα θειικά εμποδίζουν την αζωτοδέσμευση δηλαδή τη μετατροπή του αερίου αζώτου ( $\text{N}_2$ ) σε αμμώνιο που γίνεται από αζωτοδεσμευτικά βακτήρια και επιπλέον ευνοούν την



απονιτροποίηση δηλαδή τη μετατροπή των νιτρικών σε αέριο άζωτο που και αυτή πραγματοποιείται από βακτήρια. Δηλαδή στη θάλασσα το πόσο διαθέσιμο για τα φύκη ενωμένο άζωτο υπάρχει καθορίζεται από το λόγο αζωτοδέσμευσης / απονιτροποίησης ο οποίος με τη σειρά του καθορίζεται από το pH και από το ιχνοστοιχείο σίδηρο (για άλλο λόγο τώρα, βλέπε παρακάτω). Όλα αυτά καταδεικνύουν την πολυπλοκότητα, ευαισθησία και αλληλεξάρτηση των διαλυμένων στοιχείων στο νερό και των χημικών αντιδράσεων μεταξύ τους σε συνδυασμό με τη φυσιολογία των οργανισμών που εξαρτώνται από αυτά. Παρακάτω θα αναφερθούν οι ρόλοι του αζώτου, σιδήρου και θείου στην αύξηση των φυκών.

### Αζωτο, ουσιώδες θρεπτικό στοιχείο για τα φύκη



Σχήμα 2.53. Η απόκτηση και χρησιμοποίηση ανόργανου αζώτου από τα ευκαρυωτικά φύκη. Η μορφή αζώτου που προσφέρεται για αφομοίωση είναι πρωτίστως αυτή του αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και νιτρικό ιόν ( $\text{NO}_3^-$ ) αλλά κατόπιν πρέπει να αναχθεί πρώτα σε νιτρώδη ( $\text{NO}_2^-$ ) με τη δράση του ενζύμου αναγωγής των νιτρικών και κατόπιν σε αμμώνιο με την αναγωγή των νιτρωδών. Στο Σχήμα αποτυπώνεται το πλήθος των μεμβρανικών μεταφορέων που φέρνουν αυτά τα ιόντα μέσα και έξω από τα μεμβρανικά διαμερίσματα του κυττάρου.

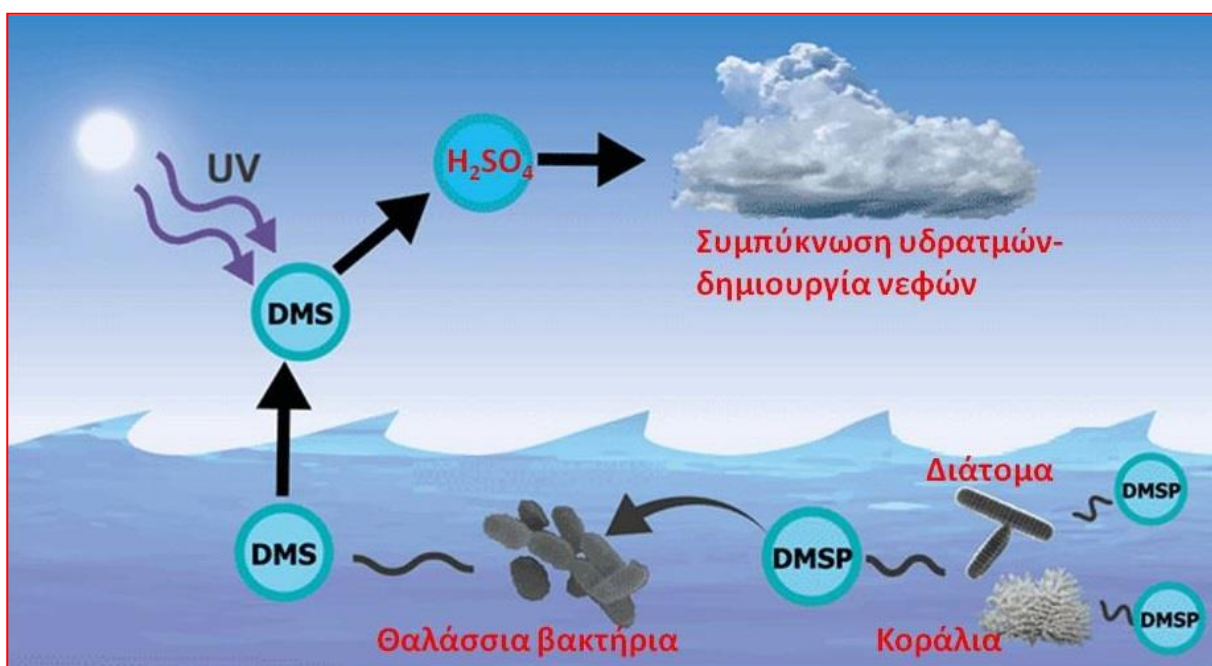
Όπως τα φυτά έτσι και τα φύκη χρειάζονται άζωτο για να συνθέσουν τις αζωτούχες οργανικές τους ενώσεις (αμινοξέα, νουκλεϊκά οξέα, χλωροφύλλη, κ.ά.). Το άζωτο που μετατρέπεται στα παραπάνω οργανικά μόρια εισέρχεται αρχικώς στις βιοχημικές οδούς ως **αμμώνιο** ιόν ( $\text{NH}_4^+$ ) το οποίο είναι η μόνη μορφή που μπορεί να αναχθεί και να μετατραπεί πρώτα αντιδρώντας με το κετογλουταρικό σε γλουταμικό οξύ και κατόπιν σε ποικιλία ενώσεων (αμινοξέα, χλωροφύλλη, κ.λπ.) (Σχήμα 2.53). Ως αμμώνιο εισέρχεται στο κύτταρο καταρχάς διασχίζοντας την κυτταρική μεμβράνη από το νερό προς το κυτταρόπλασμα με τη βοήθεια ειδικών **μεμβρανικών μεταφορέων αμμωνίου**. Κατόπιν άλλοι μεταφορείς στην χλωροπλαστική μεμβράνη το μεταφέρουν από το κυτταρόπλασμα στο στρώμα του χλωροπλάστη για να αναχθεί σε γλουταμινικό. Εκτός από το αμμώνιο τα φύκη μπορούν να προσλάβουν άζωτο και υπό τη μορφή **νιτρικών** ιόντων ( $\text{NO}_3^-$ ) με τη βοήθεια τώρα **μεμβρανικών μεταφορέων νιτρικών**. Όμως τα νιτρικά για να χρησιμοποιηθούν στο μεταβολισμό πρέπει πρώτα να αναχθούν στο κυτταρόπλασμα σε νιτρώδη ( $\text{NO}_2^-$ ) με τη δράση της **αναγωγάσης των νιτρικών** και κατόπιν τα νιτρώδη θα μεταφερθούν στο εσωτερικό του χλωροπλάστη με τους ειδικούς μεταφορείς νιτρωδών. Στο στρώμα του χλωροπλάστη τα νιτρώδη με τη βοήθεια του ενζύμου **αναγωγάση των νιτρωδών** θα μετατραπούν σε αμμώνιο το οποίο θα χρησιμοποιηθεί κατά πως προαναφέρθηκε παραπάνω. Για να δράσει όμως το ένζυμο αναγωγάση των νιτρικών απαιτεί ως **συμπαράγοντες σίδηρο** και **μολυβδαίνιο**, ιχνοστοιχεία που δεν είναι πάντοτε επαρκή στο νερό. Αυτό το γεγονός μαζί με το ό,τι νιτροποιητικά βακτηρίδια του νερού μετατρέπουν το διαλυμένο αμμώνιο σε νιτρικά δημιουργούν ενίοτε πρόβλημα στην πρόσληψη του αζώτου που απαιτούν τα κύτταρα. Γενικώς το αμμώνιο είναι η συμφερότερη (ενεργειακώς) μορφή αζώτου για χρησιμοποίηση από το κύτταρο και η λίπανση του νερού με αμμώνιο αντί για νιτρικά είναι προτιμότερη όταν καλλιεργούνται φύκη (και φυτά).

Εκτός από την παραπάνω μέθοδο απόκτησης αζώτου με απευθείας πρόσληψη αμμωνίου ή νιτρικών από το νερό, μερικά φύκη μπορούν και να αποσπάσουν από οργανικές ενώσεις, ενώ άλλα (π.χ. το διάτομο *Phaeodactylum tricornutum* ή το κοκκολιθοφόρο *Emiliana huxleyi*) μπορούν να προσλάβουν άζωτο υπό μορφή αμινοξέων, ουρίας ή αμιδίων. Αν και το άζωτο ως αέριο ( $\text{N}_2$ ) αφθονεί στην ατμόσφαιρα της Γης (περί το 70 %) αλλά και διαλυμένο στο νερό, δεν είναι αξιοποιήσιμο ως έχει από τους οργανισμούς. Πρέπει να μετατραπεί σε ενωμένο άζωτο ήτοι σε αμμώνιο ή νιτρικά ιόντα όπως αναλύθηκε παραπάνω για να μπορέσει να προσληφθεί από τα κύτταρα. Από την ατμόσφαιρα μπορεί να προκύψει μέσω ηλεκτρικών εκκενώσεων αμμωνία η οποία κατόπιν με τα κατακρημνίσματα θα εισέλθει στη βιόσφαιρα, αλλά το μεγαλύτερο μέρος (90 %) του ενωμένου αζώτου που προέρχεται πρωτογενώς από το ατμοσφαιρικό άζωτο προέρχεται από τη βιολογική λειτουργία της **αζωτοδέσμευσης** την οποία επιτελούν αποκλειστικώς ειδικά βακτήρια και πολλά από τα κυανοβακτήρια. Μόνο αυτοί οι οργανισμοί έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν το αέριο άζωτο σε αμμώνιο και να καλύπτουν

έτσι τις μεταβολικές τους ανάγκες σε άζωτο με τη λεγόμενη **διαζωτοτροφία**. Λόγω της διαζωτοτροφίας τα κυανοβακτήρια έχουν μέγα πλεονέκτημα για την αύξησή τους έναντι όλων των άλλων φυκών και σε αυτή τους την ικανότητα οφείλεται κατά μεγάλο μέρος η άνθισή τους σε μεγάλες μάζες τόσο στα γλυκά όσο και στα αλμυρά νερά. Αλλά δεν είναι μόνο τα ίδια τα κυανοβακτήρια που ωφελούνται από την αζωτοδέσμευση που τα ίδια πραγματοποιούν, είναι και οι υπόλοιποι υδρόβιοι οργανισμοί που ωφελούνται έμμεσα από αυτό. Ωφελούνται επειδή περίπου το 40 – 60 % του δεσμευμένου από τα κυανοβακτήρια αζώτου εκκρίνεται στο περιβάλλον νερό και επιπλέον μετά την αποσύνθεση των νεκρών κυανοβακτηριακών κυττάρων ακόμα περισσότερο ενωμένο άζωτο γίνεται διαθέσιμο στο νερό. Περισσότερα για το μηχανισμό της αζωτοδέσμευσης θα δοθούν στο εδάφιο για τα κυανοβακτήρια.

### Θείο και φύκη

Το θείο (S) χρειάζεται στα φύκη για να συνθέσουν τα αμινοξέα κυστεΐνη και μεθειονίνη καθώς και για ορισμένα λιπίδια των θυλακοειδών μεμβρανών τους. Το θείο υπό τη μορφή των θειϊκών ιόντων είναι άφθονο στα θαλασσινά νερά και δεν δρα περιοριστικά στην αύξηση των φυκών. Όμως στα γλυκά νερά υπάρχουν ενίοτε ανοξικές συνθήκες οπότε τα αναπτυσσόμενα εκεί αναερόβια βακτήρια μετατρέπουν τα θειϊκά ιόντα σε υδρόθειο ( $H_2S$ ) το οποίο πέραν του ό,τι είναι τοξικό για τα ζώα δεν είναι προσλήψιμο από τα φύκη.



Σχήμα 2.54. Η παραγωγή DMSP από τα φύκη, η μετατροπή του σε DMS από τα βακτήρια, η διάχυσή του στην ατμόσφαιρα και η με τη δράση της UV μετατροπή του σε θειϊκό οξύ που συμβάλλει στην συμπύκνωση των υδρατμών και στο σχηματισμό νεφών τα οποία κατόπιν αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία επηρεάζοντας το κλίμα.

Το θείο εμπλέκεται επίσης στη βιολογία αρκετών ειδών φυκών όπως τα απτόφυτα (π.χ. *Emiliana huxleyi*, *Phaeocystis* sp.), δινομαστιγωτά, ορισμένα διάτομα και χλωροφύκη τα οποία για να διευκολύνουν την ωσμωρύθμισή τους, να αποφύγουν τη θήρευση ή για να κρυσταλλωθούν, παράγουν διμεθυλο-σουλφονιο-προπριονικό οξύ ή dimethylsulphoniopropionate-**DMSP** (Σχήμα 2.54). Το DMSP μπορεί να μετατραπεί στην πτητική ένωση διμεθυλοσουλφίδιο-**DMS** ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) και κατόπιν να εκλυθεί από το κύτταρο. Στην ατμόσφαιρα το DMS με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) μετατρέπεται σε διοξείδιο του θείου και θειϊκό οξύ που σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία μέσω της δημιουργίας πυρήνων συμπύκνωσης των υδρατμών προς σχηματισμό νεφών (τα οποία εμποδίζουν τη διείσδυση του φωτός). Έτσι συντελούν στην εμπόδιση της αύξησης της θερμοκρασίας της Γης, δηλαδή κατά κάποιο τρόπο ψύχουν τον πλανήτη αντισταθμίζοντας την υπερθέρμανση.

### **Σίδηρος, ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο για τα φύκη**

Ο σίδηρος (Fe) είναι ένα αναγκαίο στοιχείο το οποίο απαιτείται μεν σε ελάχιστες ποσότητες (ιχνοστοιχείο) για το κύτταρο των φυκών (και των φυτών), όμως παρόλα αυτά, η ελάχιστη περιεκτικότητά του στο νερό δρα πολλές φορές περιοριστικά για τη φυκική αύξηση. Τα φύκη απαιτούν σίδηρο ως συστατικό-συμπαράγοντα σημαντικών ενζύμων τους (νιτρογενάση, αναγωγάση νιτρικών, αναγωγάση νιτρικών, καταλάση, γλουταμική συνθετάση, κ.ά.) ή ως συστατικό πρωτεϊνών μεταφορέων ηλεκτρονίων στη φωτοσύνθεση (φερεδοξίνη, κυτοχρώματα) ή στην κυτταρική αναπνοή (κυτοχρώματα). Χωρίς σίδηρο τα ενεργά κέντρα των φωτοσυστημάτων δεν λειτουργούν και φωτοσύνθεση δεν επιτελείται. Χωρίς σίδηρο δεν μπορεί να υπάρξει λειτουργική νιτρογενάση (κάθε σύμπλεγμά της περιέχει 32-36 άτομα Fe) και συνεπώς δέσμευση αζώτου από τα αζωτοδεσμευτικά κυανοβακτήρια. Γίνεται έτσι εύκολα κατανοητό γιατί ακόμα και αν υπάρχουν διαλυμένα άφθονα τα βασικά θρεπτικά (άζωτο, φώσφορος, θείο, πυρίτιο), ανθίσεις φυτοπλαγκτού δεν συμβαίνουν αν δεν υπάρχει διαθέσιμη και η αναγκαία ποσότητα σιδήρου.

Στους αρχέγονους ωκεανούς όπου δεν υπήρχε ακόμα οξυγόνο οι συγκεντρώσεις του σιδήρου ήταν μεγάλες (~ 1mM) συγκριτικά με σήμερα όπου τα νερά είναι οξυγονωμένα. Τα πρωτόκυτταρα των αρχαίων ωκεανών είχαν στη διάθεσή τους άφθονο διαλυμένο σίδηρο στην ανηγμένη του κατάσταση ( $\text{Fe}^{2+}$ ) και έγιναν εξαρτώμενα από αυτόν ως συμπαράγοντα πολλών ενζύμων τους (π.χ. αναγωγάση των νιτρικών). Με την εμφάνιση της οξυγενούς φωτοσύνθεσης και της αύξησης του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα και στους ωκεανούς, τα επίπεδα του διαλυμένου και χρήσιμου για τις βιολογικές ενώσεις σιδήρου στη μορφή του  $\text{Fe}^{2+}$  μειώθηκαν για να φτάσουν σήμερα σε επίπεδα χαμηλότερα κατά 6-7 φορές συγκριτικά με τότε. Αυτό συνέβη επειδή το ολοένα και περισσότερο οξυγόνο οξειδώνει τα  $\text{Fe}^{2+}$  σε  $\text{Fe}^{3+}$  τα οποία αντιδρώντας στους ολοένα και αλμυρότερους και αφθονότερους σε θείο ωκεανούς με θειώδη ιόντα, μετατρέπονταν σε χαμηλής διαλυτότητας ενώσεις οι οποίες κατακρημνίζονταν και παγιδεύονταν στα ιζήματα.



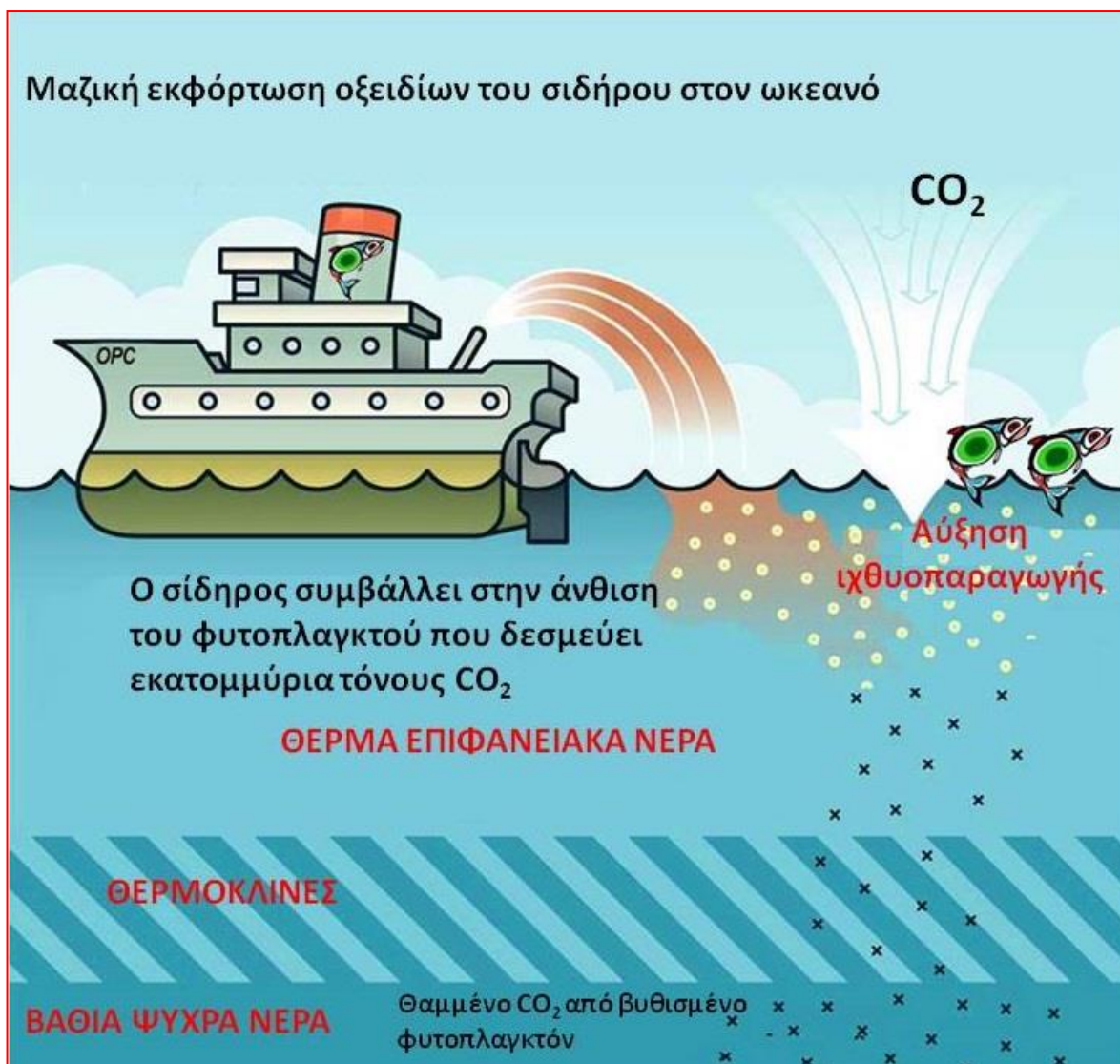
Στα σημερινά νερά ο σίδηρος είναι το περιοριστικό στοιχείο για την αύξηση των μικροφυκών (κυρίως) και των μακροφυκών. Τα θαλάσσια νερά εμπλουτίζονται με σίδηρο από διάφορες πηγές:

- Από τα ποτάμια που χύνονται σε αυτούς και μεταφέρουν σίδηρο από διαβρώσεις σιδηρούχων πετρωμάτων.
- Από την αποσύνθεση νεκρών οργανισμών ο ελευθερούμενος σίδηρος των οποίων προσλαμβάνεται από τους ζώντες. Υπολογίζεται ότι κάθε άτομο σιδήρου έχει ανακυκλωθεί στους θαλάσσιους οργανισμούς περί τις 170 φορές πριν κατακρημνισθεί και παγιδευτεί στο ίζημα.
- Από τα ρεύματα αναβλύσεων (upwelling currents) που μεταφέρουν σίδηρο (που εκλύεται από το ίζημα) και άλλα μεταλλικά στοιχεία από τα μεγάλα βάθη στην ευφωτική ζώνη της επιφάνειας.
- Με τον άνεμο που μεταφέρει πλούσια σε σίδηρο σκόνη από τα ηπειρωτικά (π.χ. από την έρημο Σαχάρα, Αραβική έρημο, κ.ά.) στον ωκεανό (π.χ. ανθίσεις του κυανοβακτηρίου *Trichodesmium* στην Αραβική θάλασσα-Σχήμα 2.55).



Σχήμα 2.55. Ανθιση του νηματοειδούς κυανοβακτηρίου *Trichodesmium* στη θάλασσα (αριστερά) και σχηματική αναπαράσταση δέσμευσης σιδήρου και μεταφοράς του εντός του κυττάρου με τη βοήθεια των σιδηροφόρων που εκκρίνει το φυκικό κύτταρο (δεξιά).

Για την καλύτερη εκμετάλλευση της όποιας ποσότητας σιδήρου είναι διαλυμένη στο νερό, τα φύκη έχουν αναπτύξει προσαρμογές και μηχανισμούς για τη συγκέντρωση και κυτταρική αποθήκευσή του. Όταν υπάρχει αφθονία σιδήρου ορισμένα φύκη τον αποθηκεύουν σε πρωτεϊνικά συσσωματώματα **φερριτίνης** (π.χ. το κυανοβακτήριο *Synechocystis* αποθηκεύει το 50 % του κυτταρικού σιδήρου ως φερριτίνη). Κάποια κυανοβακτήρια, δινομαστιγωτά και διάτομα με την έκκριση οργανικών μορίων γνωστών ως **σιδηροφόρα** (Σχήμα 2.55), δεσμεύουν στο νερό τρισθενή σίδηρο  $Fe^{3+}$  δημιουργώντας έτσι ένα σύμπλοκο το οποίο εισερχόμενο στο κύτταρο μέσω κατάλληλων μεταφορέων απελευθερώνει το σίδηρο ο οποίος έχει αναχθεί στη χρησιμοποιήσιμη βιολογικώς μορφή του  $Fe^{2+}$  για να ενσωματωθεί στις κατασκευαζόμενες χημικές ενώσεις.



Σχήμα 2.56. Φαντασική απεικόνιση της επιχείρησης λίπανσης των ωκεάνιων νερών με μεγάλες ποσότητες σιδήρου με σκοπό την αύξηση του φυτοπλαγκτού κάτι που θα δεσμεύσει μεγάλα ποσά διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, θα καταβυθίσει και θάψει ένα μέρος αυτού στα ιζήματα και συνάμα θα ενισχυθεί η ιχθυοπαραγωγή.

Στα ωκεάνια νερά υπάρχουν τρεις περιοχές που ισοδυναμούν με το 1/3 περίπου του συνόλου των ωκεανών, ο Αρκτικός, ο Ισημερινός Ειρηνικός και ο Νότιος Ωκεανός (περιβάλλει την Ανταρκτική) οι οποίες χαρακτηρίζονται ως περιοχές "υψηλών θρεπτικών - χαμηλής χλωροφύλλης" (High Nutrient - Low Chlorophyll - **HNLC**), όπου οι πληθυσμοί των φυκών είναι εξαιρετικά μικροί παρά την ύπαρξη άφθονων θρεπτικών στοιχείων. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη σιδήρου που παρουσιάζουν τα νερά τους. Είναι λογικό λοιπόν να υποθέσει κάποιος ότι αν στα νερά αυτά προστεθεί σίδηρος οι πληθυσμοί των φυκών θα αυξηθούν εντονότερα (Σχήμα 2.56). Και πράγματι μια τέτοια πρόταση του 1988 από τους Martin και Fitzwater τελικά υλοποιήθηκε σε 3 μεγάλες αποστολές μέχρι το 2003 με σκοπό να αντιμετωπιστεί η κατά τις απόψεις πολλών ειδικών υπερθέρμανση του πλανήτη από τις υπερβολικές ανθρωπογενείς εκπομπές του  $\text{CO}_2$  (φαινόμενο του θερμοκηπίου) μέσω της

επιταχυνόμενης δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα από την αυξημένη παραγωγή σε φύκη που θα επέφερε η πρόσθεση σιδήρου. Κατά το σενάριο αυτό προβλέπονταν ότι ο άνθρακας (από το διοξείδιο) που θα δεσμεύονταν στα φύκη τελικά με το θάνατο των φυκών θα καταβυθίζονταν (ένα μεγάλο μέρος του τουλάχιστον) και θα παγιδευόταν για αιώνες στα μεγάλα βάθη. Πράγματι μετά την διασπορά εκατοντάδων κιλών σιδήρου (ως οξειδία) σε εκτάσεις των παραπάνω περιοχών περί τα 100 km<sup>2</sup> διαπιστώθηκε έντονη αύξηση της πρωτογενούς παραγωγής. Παρ' όλες αυτές τις θετικές ενδείξεις στην υπόθεση ανάσχεσης του άνθρακα (δηλαδή του άνθρακα του CO<sub>2</sub>) οι προσπάθειες αυτές δεν συστηματοποιήθηκαν καθώς η επιστημονική κοινότητα θεωρεί ότι δεν έχουν μελετηθεί πλήρως όλες οι επιπτώσεις που μπορεί να επιφέρει μια τέτοια πρακτική, δηλαδή υπάρχει ανησυχία περί καταστροφής της ισορροπίας που διέπει τους ωκεάνιους πληθυσμούς. Οπωσδήποτε όμως το θέμα αυτό έχει μεγάλες προοπτικές και η ανθρωπότητα το διατηρεί ως ένα από τα "όπλα" της όχι μόνο για την αντιμετώπιση μιας πιθανολογούμενης υπερθέρμανσης αλλά και του διατροφικού προβλήματος (π.χ. η αυξημένη παραγωγή φυτοπλαγκτού καταλήγει μέσω της τροφικής αλυσίδας και σε αύξηση των αλιευμάτων).

Εκτός από τα παραπάνω στοιχεία που αναφέρθηκαν και από τα οποία τα δύο (άζωτο και θείο) λογίζονται ως βασικά και κύρια θρεπτικά στοιχεία για τα φύκη, ο δε σίδηρος ως ιχνοστοιχείο (παρ' όλα αυτά κρίσιμος), υπάρχουν και τα άλλα που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα. Πρέπει να επισημανθεί ότι η αύξηση των φυκών (όπως και των φυτών) κυβερνάται από το στοιχείο εκείνο που μπορεί να βρεθεί σε έλλειψη ανεξάρτητα του αν τα υπόλοιπα βρίσκονται σε περίσσεια. Ισχύει δηλαδή ο "νόμος του ελαχίστου" (Σχήμα 2.57).



Σχήμα 2.57. Παραστατική απεικόνιση του νόμου του ελαχίστου.



Στοιχείο	Μορφή διαθέσιμη για τα φύκη	% συμμετοχή του στην ξηρή κυτταρική μάζα	Κύρια λειτουργία
<b>ΚΥΡΙΑ ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (MACRONUTRIENTS)</b>			
Ανθρακας	$\text{CO}_2$	45 %	Κύριο στοιχείο των οργανικών ενώσεων του φύκου (υδατάνθρακες, λίπη κ.ά.)
Οξυγόνο	$\text{O}_2$	45 %	Κύριο στοιχείο των οργανικών ενώσεων του φύκου
Υδρογόνο	$\text{H}_2\text{O}$	6 %	Κύριο στοιχείο των οργανικών ενώσεων του φύκου
Αζωτο	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$	1,5 %	Συστατικό των νουκλεϊκών οξέων, πρωτεϊνών, ορμονών, χλωροφύλλης, συνενζύμων
Κάλιο	$\text{K}^+$	1,0 %	Συμπαραγοντας (cofactor) στην πρωτεϊνική σύνθεση, ωσμορύθμιση
Ασβέστιο	$\text{Ca}^{++}$	0,5 %	Σχηματισμός και σταθερότητα κυτταρικού τοιχώματος, διατήρηση μεμβρανοειδών δομών και διαπερατότητάς των, ενεργοποιεί ένζυμα, ρυθμιστής κυτταρικών αντιδράσεων σε ερεθίσματα
Μαγνήσιο	$\text{Mg}^{++}$	0,2 %	Συστατικό χλωροφύλλης, ενεργοποιητής πολλών ενζύμων
Φώσφορος	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{--}$	0,2 %	Συστατικό νουκλεϊκών οξέων, φωσφολιπιδίων, ATP, συνενζύμων
Θείο	$\text{SO}_4^{--}$	0,1 %	Συστατικό πρωτεϊνών, συνενζύμων
<b>ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ (MICRONUTRIENTS)</b>			
Χλώριο	$\text{Cl}^-$	0,01 %	Απαιτείται για τη φωτοσυνθετική διάσπαση του νερού, υδατικό ισοζύγιο
Σίδηρος	$\text{Fe}^{+++}$ , $\text{Fe}^{++}$	0,01 %	Συστατικό κυτοχρωμάτων, ενεργοποιεί ένζυμα
Μαγγάνιο	$\text{Mn}^{++}$	0,005 %	Ενεργό στην αμινοξική σύνθεση, ενεργοποιεί ένζυμα απαιτούμενα στην φωτοσυνθετική διάσπαση του νερού
Βόριο	$\text{H}_2\text{BO}^{--}$	0,002 %	Συμπαραγοντας στη σύνθεση χλωροφύλλης, πιθανώς εμπλέκεται στη μεταφορά υδατανθράκων και στη σύνθεση νουκλεϊκών οξέων, λειτουργία του κυτταρικού τοιχώματος
Ψευδάργυρος	$\text{Zn}^{++}$	0,002 %	Δράση στο σχηματισμό της χλωροφύλλης, ενεργοποιεί ένζυμα
Χαλκός	$\text{Cu}^+$ , $\text{Cu}^{++}$	0,001 %	Στοιχείο οξειδοαναγωγικών και βιοσυνθετικών της λιγνίνης (στα φυτά) ενζύμων
Νικέλιο	$\text{Ni}^{++}$	0,001 %	Συμπαραγοντας ενζύμου στο μεταβολισμό του αζώτου
Μολυβδαίνιο	$\text{MoO}_4^{--}$	0,0001 %	Συμπαραγοντας στην αναγωγή των νιτρικών, απαιτείται στη συμβιωτική λειτουργία με αζωτοδεσμευτικά βακτήρια



**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Amos Richmond & Qiang Hu. (2013). Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology, 2nd Edition ISBN: 978-0-470-67389-8 J. Wiley-Blackwell. 736 Pages.

Berg, M. J., Tymoczko, L.J. & L. Stryer. (2002). Biochemistry (vol. I & II). Freeman & Company.

Cambell, A. N. (1990). Biology. Benjamin/Cummings Publishing Co. ISBN: 0-8053-1800-3. 1165 pages.

Borowitzka, M. & Borowitzka, L. (1992). Micro-Algal Biotechnology. Cambridge Univ. Press.

Borowitzka, Michael A. , John Beardall & John A. Raven (eds). (2016). The Physiology of Microalgae (Developments in Applied Phycology) 1st ed. SPRINGER. ISBN-13: 978-3319249438. 655 pages.

Christiaan van den Hoek, David Mann & H. M. Jahns. (2002). Algae: An Introduction to Phycology. Cambridge University Press. 640 pages. ISBN-13: 978-0521316873.

FAO. (2015). Cultured Aquatic Species Information Program, Aquaculture Fact Sheets. In: FAO Fisheries and Aquaculture Department [online]. Rome. Διαθέσιμο: <http://www.fao.org/fishery/culturedspecies/search/en>.

Gupta, S. J. (1981). Textbook of Algae. Oxford & IBH Publishing New Delhi. ISBN 81-204-0176-X. 348 pages.

Graham, L., Graham, J. & Wilcox, L. (2011). ALGAE-ΦΥΚΗ. Μετάφραση στην Ελληνική: Οικονόμου-Αμίλλη Αθηνά. Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα. ISBN: 978-960-87655-9-7. 813 σελ.

Kirk, O.T.J. (1983). Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems. Cambridge University Press. ISBN: 0-521-24450-1. 401 pages.

Laing, I., (1991). Cultivation of marine, unicellular algae. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food Directorate of Fisheries Research. Lowestoft, UK.

Lee, E. R. (2008). Phycology. Cambridge University. ISBN-13: 978-0521682770. 560 pages.

Moheimani, N., McHenry, M., de Boer, K. & Bahri, P. (eds). (2015). Biomass and Biofuels from Microalgae. Springer, Cham Springer, Cham 373 pages.

Thurman, V. H. & H. H. Webber. (1984). Marine Biology. Bell & Howell Co. ISBN: 0-675-20139-X. 445 pages.

Sahoo Dinabandhu & Seckbach Joseph (Eds.). (2015). The Algae World. SPRINGER ISBN 978-94-017-7321-8.

Sambamurty, S.S.V. A. (2005). A Textbook of Algae.

I.K. International Publishing House Pvt. Ltd. ISBN:978-81-88237-44-9. 317 pages.

Sharma, P. O. (2017). Algae. McGraw Hill Education India Pvt Ltd. ISBN-10: 0070681945, ISBN-13: 978-0070681941.

Βουλτσιάδου, Ε., Αμπατζόπουλος, Θ., Αντωνοπούλου, Ε., Γκάνιας, Κ., Γκέλης, Σ., Στάϊκου, Α. & Τριανταφυλλίδης, Α. (2015). ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ-Οργανισμοί, συστήματα παραγωγής, προοπτικές. ΣΕΑΒ, ISBN: 978-960-603-184-7.

Χώτος, Γ. (2016). Καλλιέργειες πλαγκτού. Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας, Τμήμα Τεχνολογίας Αλιείας-Υδατοκαλλιερειών.

<http://www.tay.teiwest.gr/ghotos/wp-content/uploads/sites/11/2018/08/PLANKTON-CULTURE-HOTOS-2016.pdf>.